

---

# Leitfähige Blendsysteme mit minimalem Rußgehalt

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte  
Dissertation  
eingereicht von  
**Dipl.-Ing. Daniel Ulbricht**  
aus Stollberg (Erzg.)

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. G.P. Hellmann
Tag der Einreichung:	03.04.2013
Tag der mündlichen Prüfung:	03.06.2013

Darmstadt 2013

D17

---

---

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn danke ich dafür, dass er mir die Durchführung meiner Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut ermöglicht hat.

Ich danke Herrn Dr. habil. G. P. Hellmann für die Betreuung meiner Arbeit, und seiner Frau, Dr. E. Hellmann, für die vielfältige Unterstützung während meiner Promotion.

Der AiF danke ich für die finanzielle Unterstützung zweier Projekte, die einen großen Teil der vorliegenden Arbeit ausmachen.

Meinen Kollegen am Deutschen Kunststoff-Institut danke ich herzlich für die tolle Arbeitsatmosphäre und ihre große Hilfsbereitschaft. Besonders danke ich Herrn I. Alig und Herrn D. Lellinger für die Unterstützung bei physikalischen Problemstellungen und die umfangreichen Messzeiten die sie mir in ihrer Abteilung eingeräumt haben, Frau N. El-Karazazi und Frau S. Mehlhase für ihre Ausdauer bei der Arbeit am Ultramikrotom, Herrn P. Rösch, Herrn D. Scheid und Herrn D. Smolin für ihre Hilfe im Labor. Den Mitarbeitern des Technikums, insbesondere Herrn G. Vulpius und Herrn H. Dörr, danke ich für die Unterstützung bei der Verarbeitung der Polymere.

Diese Arbeit wurde im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt und im Deutschen Kunststoff-Institut in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn unter der wissenschaftlichen Anleitung von Dr. habil. G.P. Hellmann in der Zeit von Oktober 2008 bis April 2012 durchgeführt.

---

---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Perkolation in Zweiphasensystemen</b>	<b>5</b>
2.1	Binäre Blends	6
2.1.1	<i>Grenzflächenspannung</i>	8
2.1.2	<i>Scherung</i>	10
2.2	Ruß und seine Composite	14
2.2.1	<i>Leitruß</i>	14
2.2.2	<i>Rußcomposite</i>	15
<b>3</b>	<b>Ternäre Blends und Rußperkolation</b>	<b>20</b>
3.1	Ternäre Phasenstrukturen	20
3.2	Perkolation nach dem RP-Modell	23
3.3	Inkompatible Blends	24
<b>4</b>	<b>Komponenten, Blends und Verfahren</b>	<b>26</b>
4.1	Leitruß Printex	26
4.2	Polymere	28
4.3	Rußverteilung in Blends	30
4.4	Mischverfahren	32
4.5	Flachfolienanlage	37
4.6	Pressverfahren	38
4.7	Charakterisierungsmethoden	39
4.7.1	<i>Schmelzeviskosität</i>	39
4.7.2	<i>Elektronenmikroskopie</i>	40
4.7.3	<i>Micro-Computer-Tomographie (<math>\mu</math>-CT)</i>	41
4.7.4	<i>Leitfähigkeitsmessung</i>	43
4.7.5	<i>Mechanik</i>	47
<b>5</b>	<b>Ruß in Thermoplasten</b>	<b>48</b>
5.1	PC	48

---

5.2	PMMA	51
5.3	Tempereffekte	53
<b>6</b>	<b>Binäre Blends</b>	<b>55</b>
6.1	Morphologie der binären Blends	55
6.2	Einfluss von Ruß auf die Phasenmorphologie in binären Blends	57
6.3	Leitfähigkeit in binären Polycarbonatblends	61
6.4	Ruß/Nanotube-Hybridsysteme	66
<b>7</b>	<b>Ternäre Blends PC-PMMA-SAN: Isotrope Strukturen</b>	<b>69</b>
7.1	Komponenten	69
7.2	Ternäre Blends ohne Ruß	71
7.3	Ternäre Blends mit Ruß	75
7.3.1	<i>Morphologie der Pressplatten</i>	76
7.3.2	<i>Leitfähigkeit</i>	79
7.3.3	<i>Einfluss der Extrusionstemperatur</i>	84
7.3.4	<i>PMMA-Zwischenphase</i>	85
7.3.5	<i>PC-Typen</i>	87
7.3.6	<i>Randeffekte</i>	88
7.3.7	<i>Rußgehalt in der PC-Phase</i>	89
7.3.8	<i>Perfektion der Perkolation</i>	92
<b>8</b>	<b>Ternäre Blends PC-PMMA-SAN: Orientierte Strukturen</b>	<b>93</b>
8.1	Extrusionsstränge	94
8.2	Folienextrusion	96
8.2.1	<i>Morphologie in extrudierten Folien</i>	96
8.2.2	<i>Leitfähigkeit</i>	99
<b>9</b>	<b>Fazit</b>	<b>101</b>
<b>10</b>	<b>Polyamide und ihre Blends</b>	<b>102</b>
10.1	Polyamide	103
10.2	Binäre Blends des PA6 mit SAN	106



---

10.2.1	<i>Morphologien</i>	106
10.2.2	<i>Zugdehnungsverhalten von PA6-SAN und PA6-ABS Blends</i>	109
10.2.3	<i>Isotrope Leitfähigkeit</i>	112
10.2.4	<i>Anisotrope Leitfähigkeit</i>	113
10.3	Ternäre Blends	116
10.4	Fazit Polyamidblends	119
10.5	Ruß in der Grenzfläche	120
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>12.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

---

# Abkürzungen und Symbole

BET-Isotherme	Brunauer-Emmett-Teller Isotherme
$C^*$	komplexe Kapazität
Ca	capillary number
CB	Carbon black
CNT	carbon nanotube
DLCA	diffusion limited cluster aggregation model
$d_f$	fraktale Dimension
$d\gamma/dt$	Scherrate
HDPE	High density Polyethylen
I	Spannung
MMA	Methylmethacrylat
MWCNT	multi-walled carbon nanotubes
PA6	Polyamid 6 (Polycaprolactam)
PA6.3T	Trogamid®
PBT	Polybutylenterephthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PP	Polypropylen
PPO	Polyphenylenoxid
PMMA	Polymethylmethacrylat
p	Perkulationsgrenze
$p_{RP}$	Perkolationsschwelle
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	random percolation
$RuO_4$	Rutheniumtetroxid
SAN	Poly(styrol-co-acrylnitril)
SBR	Styrolbutadien rubber
SMMA	Poly(styrol-co-methylmethacrylat)

---

$T_g$	Glasübergangstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
U	Spannung
$\varepsilon$	relative Permittivität
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums (elektrische Feldkonstante)
$\varepsilon^*$	komplexe Permittivität
$\varepsilon'$	Speicherterm
$\varepsilon''$	Verlustterm
$\chi$	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
$\chi_s$	dielektrische Suszeptibilität
$\phi$	Volumenkonzentration
$\eta$	Schmelzeviskosität
$\mu$ -CT	Mikro-Computertomographie
$\sigma$	Grenzflächenspannung s
$\sigma_{DC}$	Gleichstromleitfähigkeit
$\sigma(\omega)$	frequenzabhängige Leitfähigkeit
$\omega$	Frequenz
$\psi$	Volumenanteil der Minderphase
$Z^*$	komplexe Impedanz

# 1 Einleitung

Kunststoffe sind in der Regel isolierende Nichtleiter, eine Eigenschaft, die in den meisten ihrer Einsatzfelder sehr willkommen ist. Damit geht aber einher, dass sie zu elektrischen Oberflächenaufładungen neigen. Im Alltagsleben stellt der Verbraucher fest, dass Kunststoffartikel deshalb Schmutz anziehen und unangenehme Stromschläge austeilen können. Noch kritischer sind die Auswirkungen in der Technik: Aufladungen können so verschiedene Phänomene wie Funkenflug mit eventuell folgender Explosion, Störungen von elektromagnetischen Feldern in elektronischen Geräten und Verkleben dünner Folien auf Rollen auslösen.

Um diese Effekte zu vermeiden, muss den Kunststoffen vielfach eine gewisse Leitfähigkeit verliehen werden. *Intrinsisch leitfähige* Polymere wie Polyaniline, Polypyrrole und Polythiophene wurden entwickelt, deren spezielle Kettenstruktur aus konjugierten Doppelbindungen Elektronenleitung ermöglicht<sup>1,2</sup>. Diese Polymere sind aber teuer und empfindlich. Deshalb hat sich die Alternative durchgesetzt, die Kunststoffe *extrinsisch leitfähig* auszurüsten. Zwei Strategien haben sich bewährt. Erstens können ionische Oberflächenschichten aufgesprüht werden, die Ladungen oberflächlich ableiten<sup>3</sup>. Diese Schichten werden allerdings leicht abgewaschen, wobei die Leitfähigkeit verlorengeht. Zweitens können die Kunststoffe mit leitfähigen Füllern versetzt werden, deren Partikel in ihnen ein perkolatives, leitfähiges Netzwerk aufbauen<sup>4,5</sup>. Geeignet sind Metallpulver und feinteilige Ruße (carbon black, CB)<sup>6,7</sup> sowie Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT)<sup>8-11</sup>.

Die Kohlenstoffpulver leiten weniger gut als Metallpulver. Die harten Metallkörner verschleießen aber aufgrund von hohem Abrieb die Schneckenkanäle von Extrudern und Spritzgussmaschinen, ein Effekt, den die weichen Kohlenstoffpartikel kaum auslösen. Deshalb werden diese vorgezogen, vor allem wegen ihres geringeren Preises der Ruße. Diese werden weltweit mit 10 Mto/a produziert, überwiegend nach dem Furnace-Verfahren<sup>12</sup>. Die gröbereren Typen dienen der Verstärkung von Reifen<sup>13</sup>, die feinteiligeren als Leitruße.<sup>14,15</sup> Mit den Leitrußen werden Thermoplaste (zum Beispiel Polyolefine, Polycarbonat oder Polyamid), Elastomere (zum Beispiel SBR-Kautschuk oder Nitrilkautschuk) und Duroplaste (zum Beispiel Polyester- oder Epoxyharze) leitfähig modifiziert<sup>16-23</sup>.

Das Marktsegment dieser leitenden Kunststoffe ist heute schon groß und wächst stetig, vor allem im Automobilsektor. Dem gesteigerten Sicherheitsbewußtsein unserer Zeit Rechnung tragend werden bei vielen Anwendungen antistatische, abschirmende oder explosionssichere Kunststoffe gefordert und teilweise sogar schon gesetzlich vorgeschrieben. Flugzeugteile, Gehäuse elektrischer und elektronischer Geräte, Verpackungen, Bodenbeläge, Kabel, Gurte, Lacke und Beschichtungen sowie Container, Rohre und Schläuche müssen vielfach entsprechend ausgerüstet sein. Auch viele Verarbeitungsverfahren wie zum Beispiel der Lackierprozess profitieren von der Leitfähigkeit. Die elektrostatische Online-Lackierung im Fahrzeugbau macht den Einsatz von leitfähigen Primern überflüssig, wenn die aus Kunststoff hergestellten Karosserie- oder Anbauteile leitfähig ausgerüstet sind. Die Leitfähigkeit dieser Materialien erhöht den wirksamen Lacktransfer, das Deckvermögen und der Lackierprozess kann darüber hinaus um einen Schritt verkürzt werden. Das ermöglicht zum Teil erhebliche Kosteneinsparungen bei Material, technischem Aufwand, Personal und Logistik.

Das Angebot an Leitrußen ist heute vielfältig und das Compoundieren mit diesen Rußen wird beherrscht. Probleme ergeben sich aber immer noch daraus, dass zu viel Ruß in die Kunststoffe eingearbeitet werden muss, um sie leitfähig zu machen. Die kritische Konzentration, die sogenannte *Perkolationsschwelle*, über der der Ruß erst seine Leitfähigkeit entwickelt, liegt noch zu hoch und muss in der Produktion sogar noch übertroffen werden, um hochqualitative, chargenunabhängige Erzeugnisse zu garantieren. Leitfähige Thermoplaste enthalten deshalb 15-25 Gew% Ruß. Dieser verteuert die Produkte bei einem Rußpreis von immerhin 15-20 €/kg merklich. Zudem färbt er die Produkte immer tiefschwarz und versprödet sie. Dazu kommt noch, dass Schläuche, Rohre und Behälter, die im Gebrauch dem Abrieb unterliegen, allmählich Ruß an ihre Inhaltsstoffe abgeben und diese beeinträchtigen, und zwar sichtbar, weil sie sich schwarz färben.

Deshalb besteht großes Interesse an Formulierungen und Verarbeitungsverfahren von leitfähigen Kunststoffen, die mit weniger Ruß auskommen. Ein nützliches Prinzip wird von Abb. 1.1 illustriert. In einphasigen Kunststoffen verteilen sich die Rußpartikel ebenmäßig (Abb. 1.1a). In zweiphasigen Blends aus zwei inkompatiblen Polymeren kann der Ruß aber auf eine Phase beschränkt werden (Abb. 1.1b)<sup>24-27</sup>. In diesen

Blends muss der Ruß nicht mehr das Gesamtsystem perkollativ durchziehen, sondern nur noch die rußführende Phase, weshalb weniger Ruß gebraucht wird.

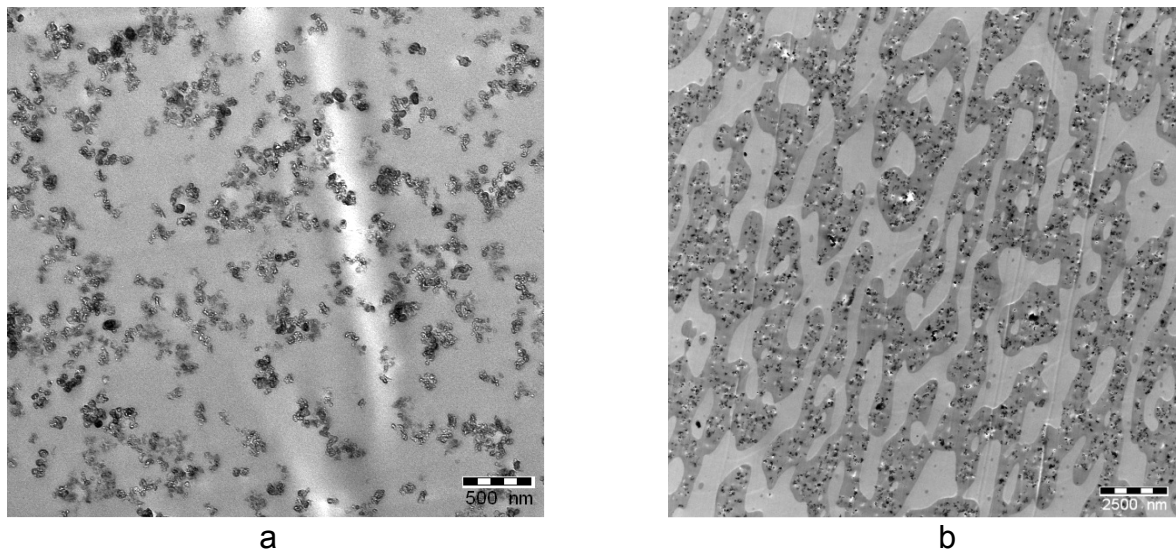


Abb. 1.1. Ruß in einem (a) Thermoplast, (b) binären Blend

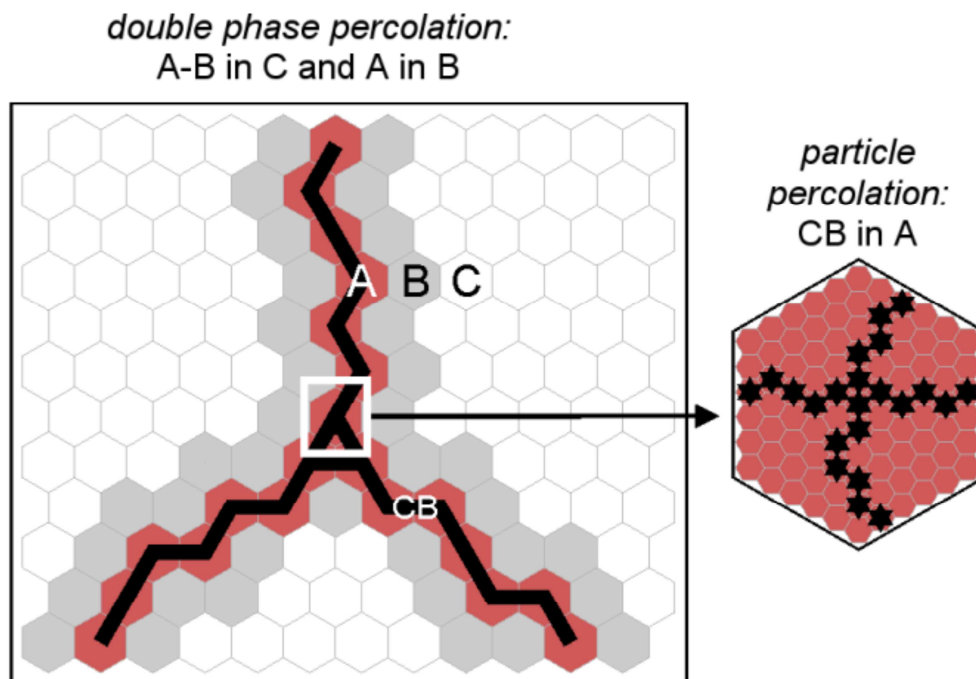


Abb. 1.2. Ternäres Blend A-B-C aus drei Polymeren mit einer C-Matrix und kontinuierlichen Phasen A und B, wovon die A-Phase exklusiv den Ruß enthält

Dieser Effekt kann in dreiphasigen Blends A-B-C mit der in Abb. 1.2 dargestellten Struktur noch intensiviert werden: Die rußführende Phase A wird von einer Phase B umhüllt und das Blend A-B perkolliert in der Matrix der Phase C.

Derartige rußgefüllte Blends wurden in dieser Arbeit konzipiert. Sie werden wie folgt abgekürzt:

### **$xA_{CB}-yB-C$**

Dies bezeichnet ein ternäres Blend, das die Komponenten  $A_{CB}$  und B mit den Masseanteilen x und y in einer Matrix der Komponente C (Anteil  $1-x-y$ ) enthält, wobei  $A_{CB}$  mit einem Massegehalt CB an Ruß gefüllt ist. Binäre Blends werden entsprechend abgekürzt:

### **$xA_{CB}-B$**

Das entscheidende Phänomen ist die *Durchgängigkeit oder Perkolation* des Rußes und der rußführenden Phase. Leitfähige binäre Blends A-B müssen zweifach perkolativ sein, ternäre Blends (Abb. 1.2) sogar dreifach. In den ternären Blends müssen perkolieren

- erstens das Blend  $A_{CB}-B$  in der Matrix C,
- zweitens die Phase  $A_{CB}$  im Blend  $A_{CB}-B$  und
- drittens der Ruß in der Phase  $A_{CB}$

Ternäre Blends  $A_{CB}-B-C$  können prinzipiell schon bei extrem kleinen Rußgehalten  $<1$  Gew% leitfähig werden. In dieser Arbeit wurden Blends mit möglichst hohem Anteil der Matrixkomponente angestrebt, die sich in ihren Eigenschaften nur wenig von denen des Matrixpolymeren unterscheiden. Die Morphologien solcher Blends waren zu Beginn dieser Arbeit noch so wenig bekannt, dass nicht vorausgesagt werden konnte, wie hoch der Matrixanteil und wie niedrig der Rußgehalt der rußführenden Phase gestaltet werden kann. Dazu waren grundlegende Studien von Nöten.

In Kap. 2-3 werden die wichtigsten Probleme der Thematik angesprochen und die bisherigen Erkenntnisse dargestellt. Nach der Beschreibung der Komponenten und Verfahren in Kap. 4 werden in Kap. 5 rußgefüllte Thermoplaste vorgestellt. Dann werden in Kap. 6 binäre, amorphe Blends diskutiert und danach in Kap. 7-9 ternäre Blends vom Typ PC-PMMA-SAN aus Polycarbonat, Polymethylmethacrylat und einem Poly(styrol-co-acrylnitril)-Copolymeren. In Kap. 10 werden die Resultate auf Polyamide und ihre Blends übertragen.

## 2 Perkolation in Zweiphasensystemen

Als Modellbasis der Phasendurchgängigkeit in Zweiphasensystemen kann das Modell der statistischen Perkolation (random percolation, RP) dienen<sup>4,5</sup>. In ihm werden die Gitterplätze eines hexagonalen 3D-Gitters statistisch von Partikeln der Minderkomponente besetzt. Jeder Gitterplatz ist von 12 Nachbarn umgeben. In Abb. 2.1 werden Zufallsverteilungen der Partikel gezeigt. Diese besetzen bei geringen Volumenanteilen  $\phi$  isolierte Gitterplätze. Bei höheren Anteilen  $\phi$  kommen sie aber in Kontakt und koaleszieren zu Clustern, die über der Perkolationsschwelle  $p_{RP}$  dann zum durchgängigen Netzwerk zusammenwachsen. Die Schwelle  $p_{RP}$  wird erreicht, wenn jede Domäne im Schnitt zwei Nachbarn direkt berührt:

$$p_{RP} = \frac{2}{12} \cong 17\text{Vol}\% \quad (2.1)$$

Bei noch höheren Anteilen  $\phi$  verdichtet sich das Netzwerk weiter, bis im symmetrischen System ( $\phi = \frac{1}{2} = 50 \text{ Vol}\%$ ) beide Phasen zusammen eine kokontinuierliche Struktur zweier gleichwertiger, einander durchdringender Netzwerke aufbauen.

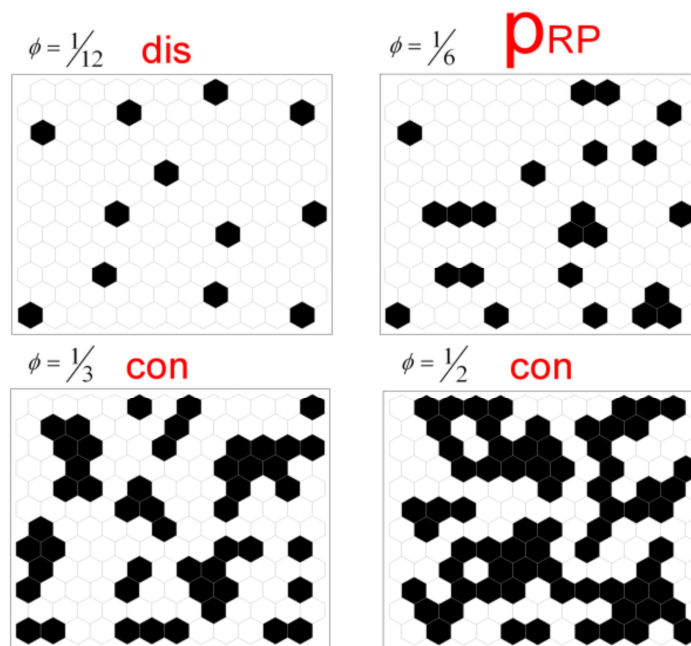


Abb. 2.1. Zufallsverteilung von schwarzen Domänen auf einem hexagonalen Gitter bei verschiedenen Volumenanteilen  $\phi$



Bei der Analyse solcher Perkulationsnetzwerke tritt ein für diese Arbeit relevantes Problem auf: Perkolation ist ein Phänomen im 3D-Raum, wird aber notgedrungen meistens mikroskopisch an 2D-Durchschnitten analysiert. Diese reflektieren jedoch viel zu wenig Phasenkontinuität. Dieser Effekt ist auch in Abb. 2.1 zu bemerken: Das 2D-Diagramm für  $\phi = p_{RP}$  suggeriert eine diskontinuierliche Struktur, obwohl die 3D-Struktur in diesem Zustand gerade ihre Perkolationsschwelle erreicht. Trotz dieser Verfälschung sind solche 2D-Modelldiagramme sehr nützlich, weil sie bei der Interpretation der gleichermaßen verfälschenden TEM-Aufnahmen helfen.

Im Folgenden wird beschrieben, inwieweit das RP-Modell auf binäre Blends und einfache Rußcomposite zutrifft.

### 2.1 Binäre Blends

In den Schmelzen von binären, zweiphasigen Polymerblends sind Domänen der Minderkomponente in der Matrix der Hauptkomponente verteilt. Diese Domänen sind, wenn sie voneinander getrennt sind, von Kugelgestalt. Wenn sie aufeinander treffen, fließen sie ineinander.

Wie in Ref. 28 bewiesen wurde, können daraus RP-Muster wie in Abb. 2.1 resultieren. Seinerzeit wurden die Phasenmorphologien von Blends aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und einem statistischen Copolymer aus MMA- und Styroleinheiten mit einem Styrolgehalt von 41 Gew% ( $S_{41}MMA_{59}$ ) analysiert. Dieses spezielle Blendsystem wurde über die Copolymerzusammensetzung so eingestellt, dass es eine begrenzte Mischungslücke aufweist (Abb. 2.2). Bei tiefen Temperaturen hergestellte Filme der Blends waren homogen. Durch einen Temperatursprung in die Mischungslücke konnten sie aber entmischt werden. So wurde das Phasendiagramm mit einer Mischungslücke in Abb. 2.2 ermittelt, deren kritische Temperatur bei 150 °C liegt. In dieser Lücke koexistieren zwei Mischphasen mit den PMMA-Gehalten  $\phi'$  und  $\phi''$ . Bei Gesamtanteilen  $\phi_{PMMA} < 50$  Gew% ist der Volumenanteil der Minderphase gegeben von

$$\psi = \frac{\phi_{PMMA} - \phi'}{\phi'' - \phi'} \quad (2.2)$$

Die drei transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen von Morphologien bei steigendem  $\psi$  in Abb. 2.2 lassen den Übergang von diskontinuierlichen Strukturen einzelner Domänen zu kontinuierlichen Strukturen von durchgängigen Clusternetzwerken erkennen. Die Phasenmuster entsprechen genau den Simulationen nach Abb. 2.1. Die Kurve der Perkolationschwelle nach Gl. 2.1 ist in Abb. 2.2 rot eingezeichnet. Das RP-Modell ist somit bestätigt.

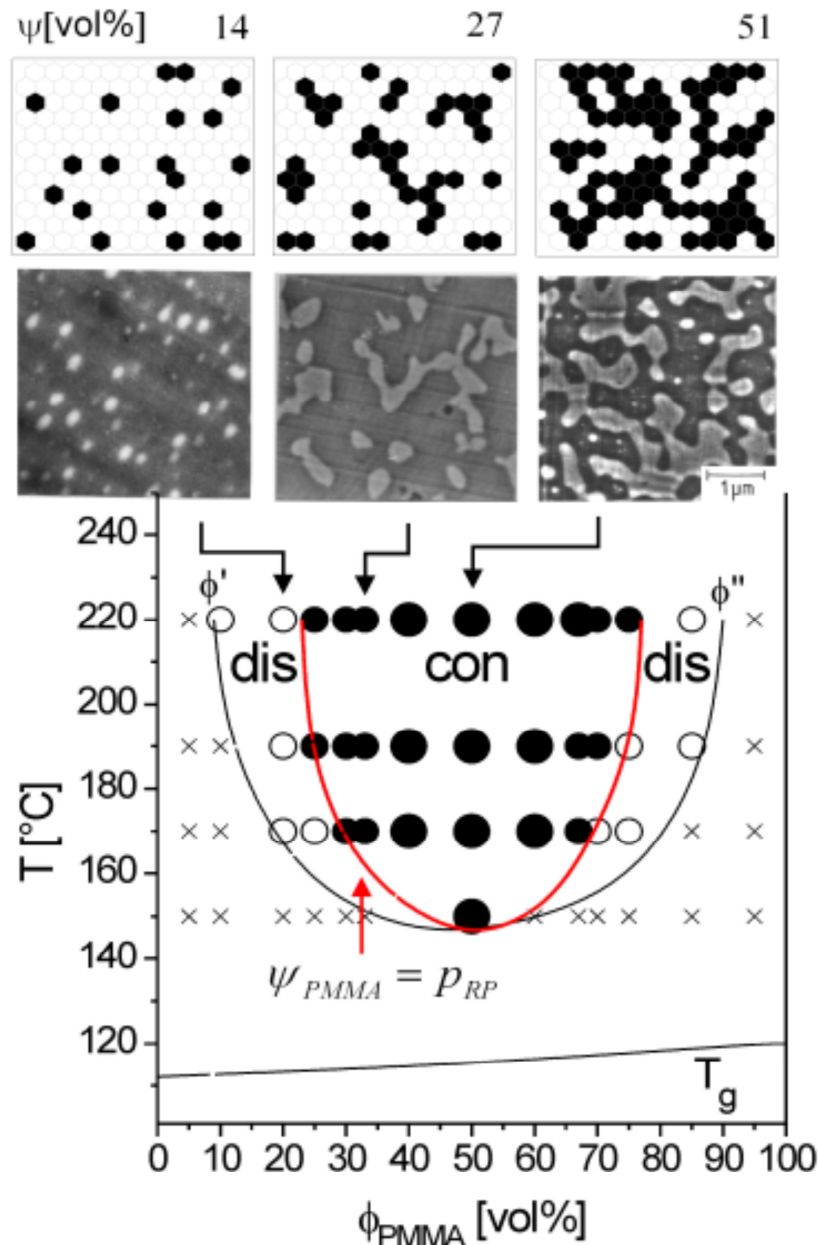


Abb. 2.2. Phasendiagramm eines Blends PMMA-SMMA mit Mischungslücke (Grenzen  $\phi'$ ,  $\phi''$ ), Morphologietypen (schwarzer Punkt: kontinuierlich, weißer Punkt: diskontinuierlich, x: homogen) und Perkolationschwellen (rot, berechnet mit Gl. 2.1) sowie TEM-Aufnahmen und Simulationen bei drei Phasenvolumenanteilen  $\psi$ ,  $T_g$ : Glas temperatur<sup>28,40-41</sup>

Dieses Modell bestätigt sich aber bei Polymerblends durchaus nicht immer. Im Folgenden werden die beiden wichtigsten Effekte angesprochen, bei denen es versagt.

### 2.1.1 Grenzflächenspannung

Die Wechselwirkungen in Polymerblends werden durch den Flory-Parameter  $\chi$  angegeben<sup>29-35</sup>. Am kritischen Punkt, an dem  $\chi = \chi_{\text{crit}}$  gilt, sind diese Wechselwirkungen sehr schwach. In dessen Nähe befinden sich alle entmischten Blends in Abb. 2.2. Nur in diesem Sonderfall gilt das RP-Modell. Nur wenn die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen geringfügig ist, führt die Koaleszenz der Kugeldomänen zu irregulären Clustern, die in Abb. 2.3a nochmals dargestellt sind.

Wenn die Grenzflächenspannung dagegen stark ist, formen sich diese Cluster in größere Kugeln um, wobei sich Grenzflächenenergie minimiert (Abb. 2.3b). Dies tritt bei den meisten Blends ein, weil die meisten Polymeren sehr inkompatibel sind, entsprechend  $\chi \gg \chi_{\text{crit}}$ <sup>36-39</sup>. Die Perkolationschwelle wird deshalb erst bei höheren Anteilen der Minderphase erreicht, weit oberhalb von  $p_{\text{RP}}$  nach Gl. 2.1. Ein perkolierendes Clustersystem bildet sich erst dann, wenn so viel Minderphase vorhanden ist, dass die Kugeln einander nicht mehr ausweichen können.

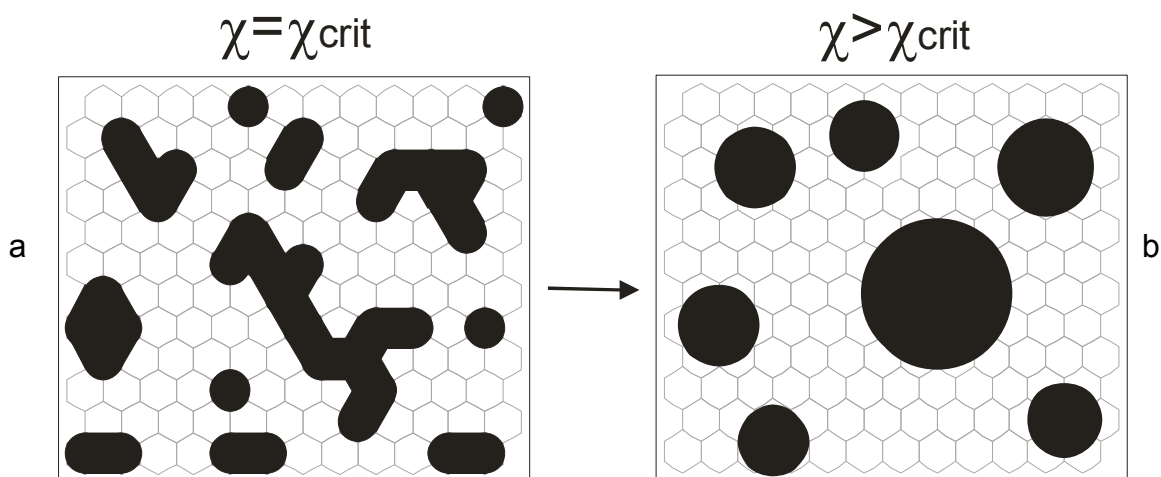


Abb. 2.3. Schematische Darstellung der Phasenkoaleszenz für unterschiedliche Flory-Parameter  $\chi$

Als Beweis wird das Phasendiagramm des inkompatiblen Blends PMMA-PS in Abb. 2.4 gezeigt <sup>40-41</sup>. Es enthält eine unbegrenzte Mischungslücke, die das ganze Diagramm überdeckt. Die Blends wurden im Extruder erzeugt und danach in der Schmelze getempert. Die roten Linien der Perkolationschwellen in Abb. 2.4 liegen weiter innen als in Abb. 2.2, ungefähr bei 35 Vol% der jeweiligen Minderkomponente, also beim Doppelten des RP-Werts nach Gl. 2.1. Darin äußert sich der Effekt aus Abb. 2.3: Diskontinuierliche Strukturen sind häufiger als kontinuierliche.

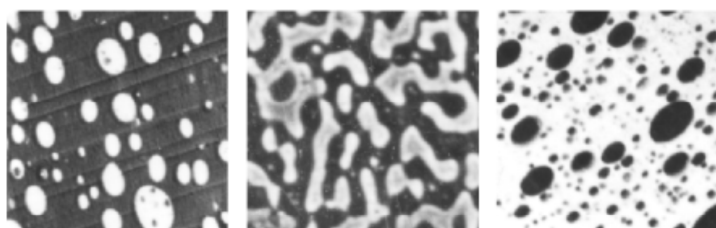
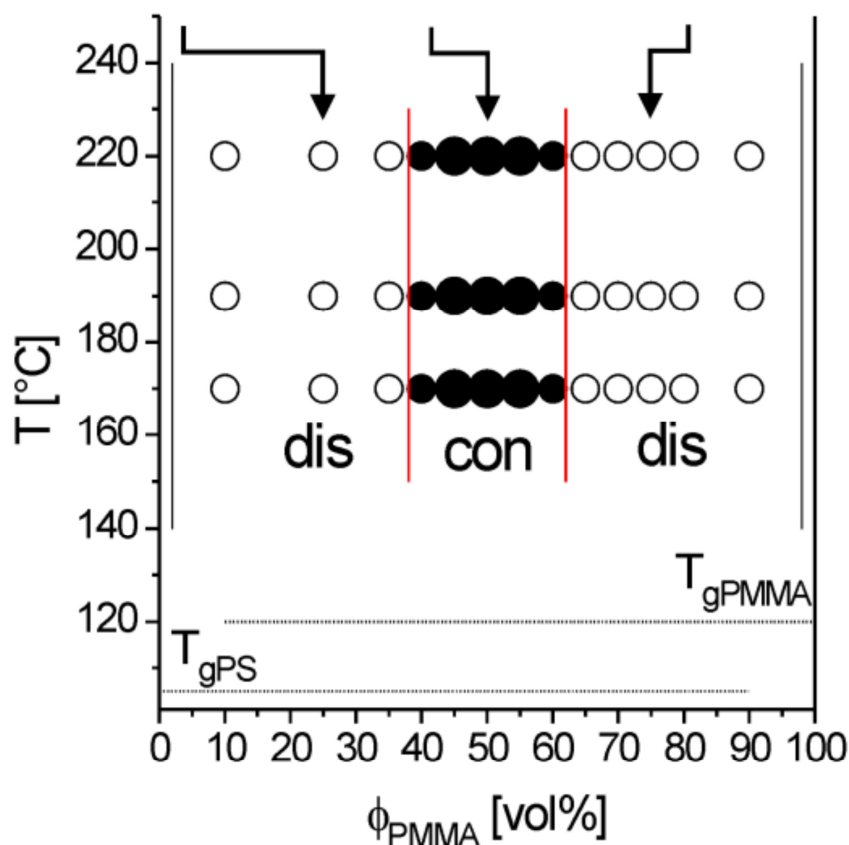


Abb. 2.4.  
Phasendiagramm  
des Blends PMMA-PS  
(wie Abb. 2.2)  
mit durchgehender  
Mischungslücke  
(dis: diskontinuierliche,  
con: kontinuierliche  
Strukturen)<sup>40-41</sup>



## 2.1.2 Scherung

Die Morphologien von inkompatiblen Blends werden zudem von den Scherfeldern verzerrt, die bei der Extrusion und beim Spritzguss auf die Schmelzen wirken. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 2.5 stammen von Extrudaten der Blends PMMA-PS. Die Bilder sind viel unruhiger als die in Abb. 2.4. Die im Extruder entstehenden Morphologien sind nicht thermodynamisch, sondern rheologisch kontrolliert, also von den Scherkräften erzwungen. Dabei spielt das Verhältnis der Viskositäten der Komponenten eine große Rolle<sup>42</sup>. Der Bereich der kokontinuierlichen Strukturen, der in Abb. 2.4 zentral liegt, ist in Abb. 2.5 nach

$$\frac{\phi_{con}}{1-\phi_{con}} = \frac{\eta_{PMMA}}{\eta_{PS}} \cong 4 \quad (2.3)$$

deutlich auf die Seite der PMMA-reicheren Blends verschoben, weil das PMMA viskoser ist. Dies bedeutet, dass die niederviskosere Komponente PS bevorzugt die Matrix bildet.

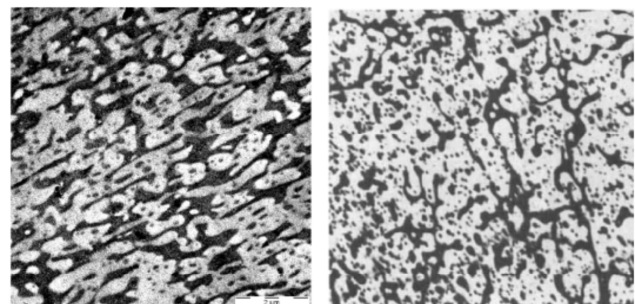
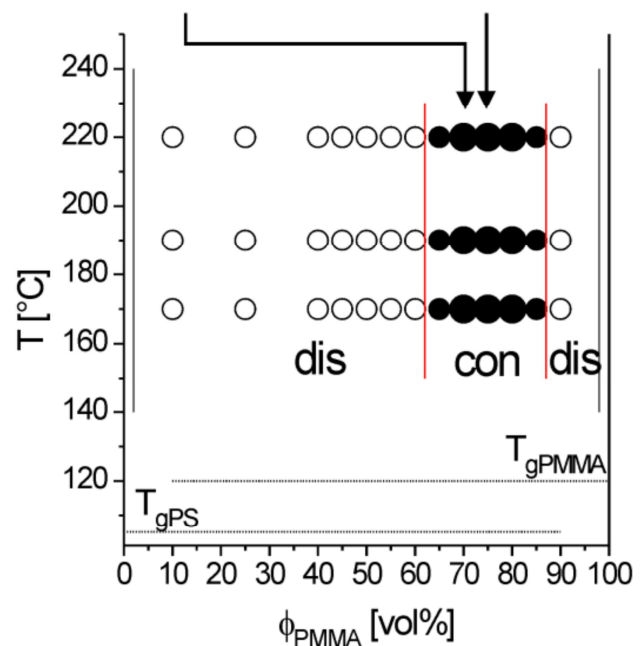
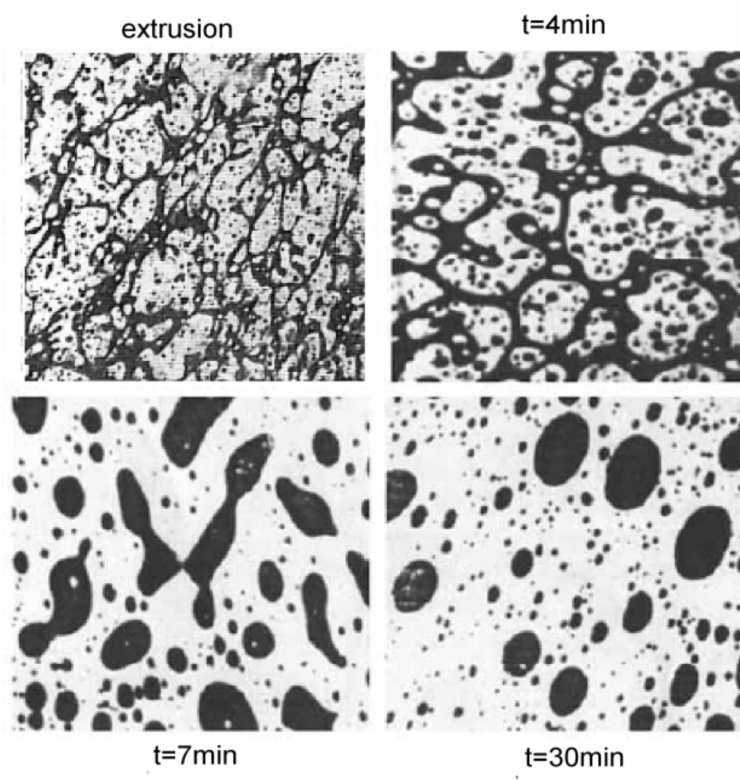


Abb. 2.5. Phasendiagramm des rheologisch kontrollierten Blends PMMA-PS mit einer durchgehenden Mischungslücke, den Morphologietypen (con: kontinuierlich, dis: diskontinuierlich) und den Perkolatationsschwellen (rot) mit charakteristischen TEM-Bildern<sup>28,41</sup>



Das PS wird unter Scherung im Extruder deshalb bevorzugt kontinuierlich, weil dies das Fließen der Schmelze erleichtert und somit den nötigen Energieeintrag mindert<sup>41</sup>. Schon 13 Vol% PS ( $\phi_{\text{PMMA}} = 87 \text{ Vol\%}$  in Abb. 2.5) reichen für eine kontinuierliche Phase aus. Festzuhalten ist, dass in Blends eine niederviskose Minderphase unter rheologischer Kontrolle schon bei sehr niedrigen Anteilen kontinuierlich gestaltet werden kann. Den Wechsel von der rheologischen zur thermodynamischen Kontrolle dokumentiert Abb. 2.6 eindrucksvoll: Eine Struktur, die nach der Extrusion eine PS-Matrix aufwies, invertiert sich beim Tempern zu einer solchen mit einer PMMA-Matrix.



*Abb. 2.6. Matrixinversion: Blend PMMA-PS ( $\phi_{\text{PMMA}} = 65 \text{ Vol\%}$ ) bei  $190^\circ\text{C}$  direkt nach der Extrusion und nach den angegebenen Temperzeiten<sup>28,41</sup>*

Diese rheologischen Phänomene sind bis heute nur unvollkommen modellierbar. Die meisten Studien befassen sich mit verdünnten Gemischen mit diskontinuierlich dispergierten Domänen, in denen die komplizierten kontinuierlichen Phasen noch keine Rolle spielen. Man kann aber schon aus den einfachsten theoretischen Ansätzen ableiten, welche Effekte in allen Blendschmelzen unter Scherung die Hauptrollen spielen<sup>43</sup>.

In Abb. 2.7a wird in einer Simulation an einem Einzeltropfen das Prinzip der Dispergierung von Phasendomänen im Scherfeld demonstriert. Ein Kugeltropfen wird erst zu einer Ellipse und dann zu einem langen Faden ausgezogen, der schließlich instabil wird und wieder in kleinere Tropfen zerfällt<sup>44-48</sup>. Die Verkleinerung der Tropfen schreitet fort, bis eine Minimalgröße von

$$d_{\min} = Ca \frac{\eta}{\sigma} \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.4)$$

erreicht wird. Sie hängt von der charakteristischen Weber-Zahl  $Ca$  (capillary number), der Scherspannung (gegeben durch die Matrixviskosität  $\eta$  und die Scherrate  $d\gamma/dt$ ) und der Grenzflächenspannung  $\sigma$  ab. Die Scherspannung will den Kugeltropfen deformieren, während die Grenzflächenspannung die Kugelgestalt restaurieren möchte. Daraus ergibt sich vereinfacht der Ablauf in Abb. 2.7.

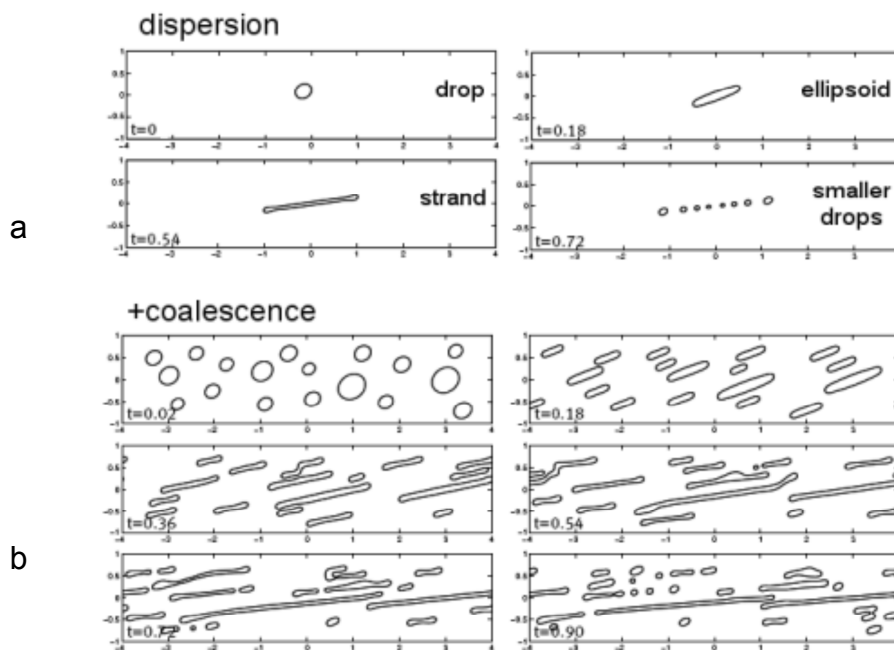
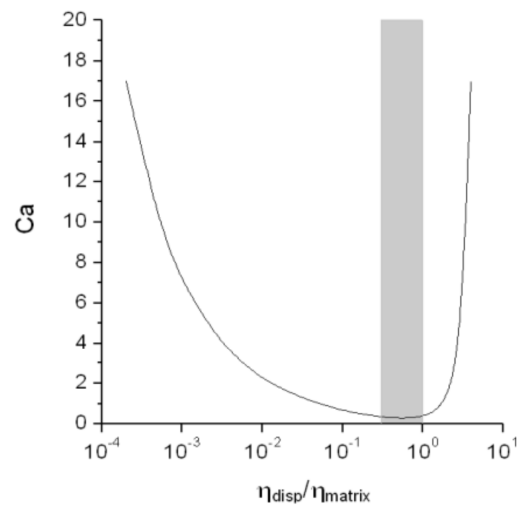


Abb. 2.7. Deformation und Dispersion von flüssigen Tropfen unter Scherung in einer höherviskosen Matrix: (a) Einzeltropfen, (b) Tropfenensemble

Die Weber-Zahl  $Ca$  hängt extrem vom Viskositätsverhältnis der Komponenten ab, wie Abb. 2.8 beweist. Die feinste Dispergierung wird erreicht, wenn die disperse Phase etwas weniger viskos oder gleich viskos wie die Matrixphase ist.

Abb. 2.8.  
Weber-Zahl  $Ca$   
von Gemischen als Funktion  
des Viskositätsverhältnisses  
 $\eta_{disp}/\eta_{cont}$  der dispersen Tropfen-  
und der kontinuierlichen Matrixphase



In einem Ensemble von vielen Tropfen bei höheren Konzentrationen tritt der Effekt der Koaleszenz der Tropfen zu Fäden in den Vordergrund. Die wichtigste Folge dieser Koaleszenz fällt in Abb. 2.7b sofort ins Auge. Die Fäden brechen nicht mehr auf, sondern bleiben stabil. Dies ist vor allem dann begünstigt, wenn sie weniger viskos sind als die Matrix. Dabei bleibt aber eine für die Phasenperkolaton wichtige Frage offen: Sind die verschiedenen Fäden miteinander verbunden oder bleiben sie voneinander getrennt? Diese Fragestellung wird in Kap. 8 aufgegriffen und eingehend diskutiert.

Zusammenfassend ist folgendes festzustellen: Wenn auch die Modellierung der Koaleszenzprozesse, die zu kokontinuierlichen Phasenstrukturen führen, noch sehr unausgereift ist, sind doch immerhin zumindest die wichtigsten Parameter bekannt, die die Morphologien von schmelzeverarbeiteten Blends beeinflussen, nämlich die Anteile der Komponenten, ihre Grenzflächenspannung sowie die Scherfelder in der Schmelze und die Viskositäten der Phasen.



## 2.2 Ruß und seine Composite

Die Strukturen von Rußpartikeln in einer Polymermatrix unterscheiden sich wesentlich von denen einer Polymerminderphase, weil die Partikel fest und unrund sind. Im Folgenden werden erst die Partikel selbst vorgestellt, wobei sich erweisen wird, dass sie selbst schon kleine Fraktalcluster darstellen. Dann wird ihre Aggregation in Polymeren angesprochen.

### 2.2.1 Leitruss

Leitruss werden in der Regel im Furnace-Prozess erzeugt, bei dem Öle bei hohen Temperaturen im Gasraum verbrannt werden (Abb. 2.9)<sup>49-50</sup>. Die nanoskopischen Rußpartikel bilden sich in der Flamme und aggregieren sofort zu Fraktalclustern<sup>6</sup>. Wie Abb. 2.10 dokumentiert, sind die Cluster kurz hinter der Düse noch sehr klein. Bei größerem Düsenabstand werden größere Fraktale abgegriffen. Der hohe Preis der feinstteiligen Leitruss erklärt sich aus der geringen Ausbeute beim Abgriff in sehr kurzem Düsenabstand.

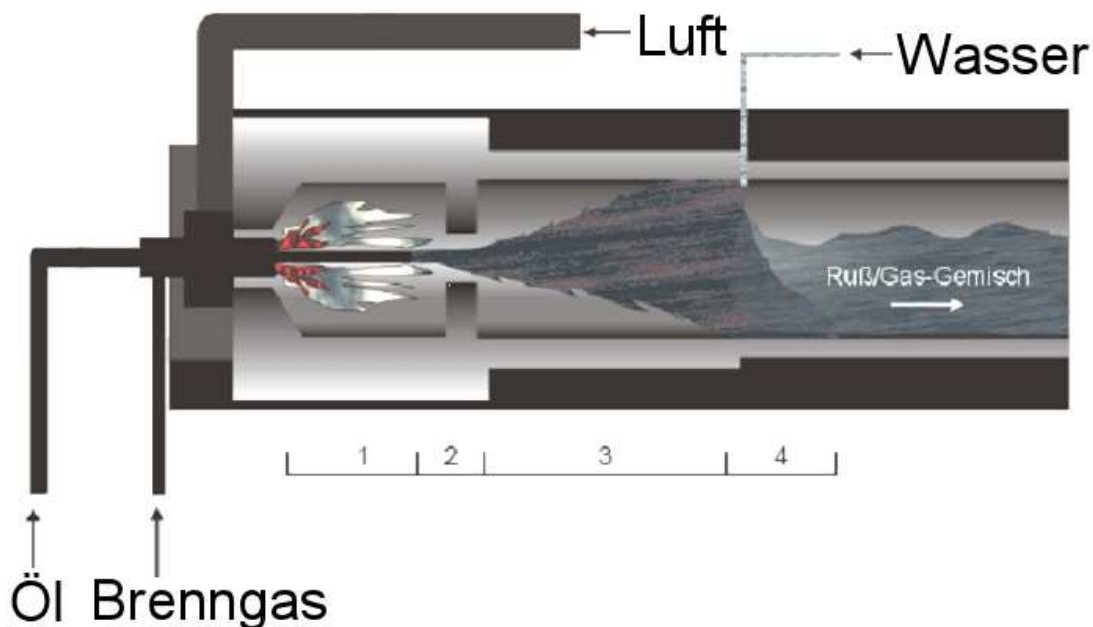
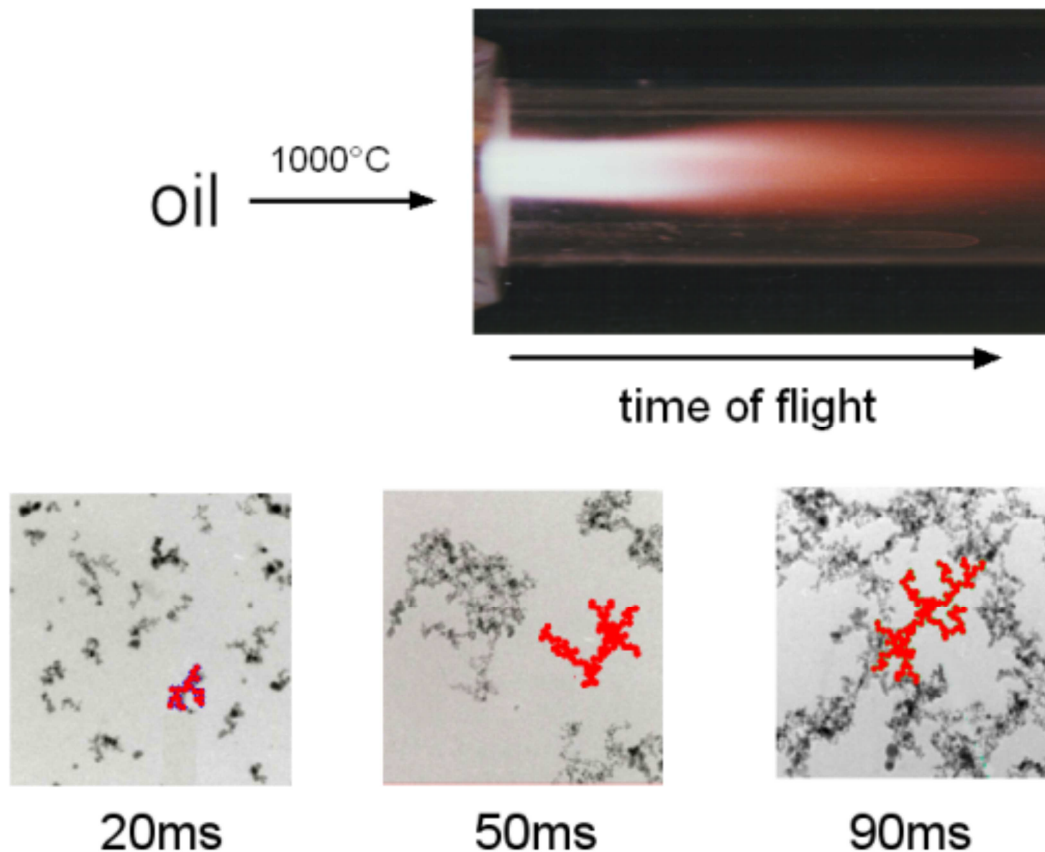


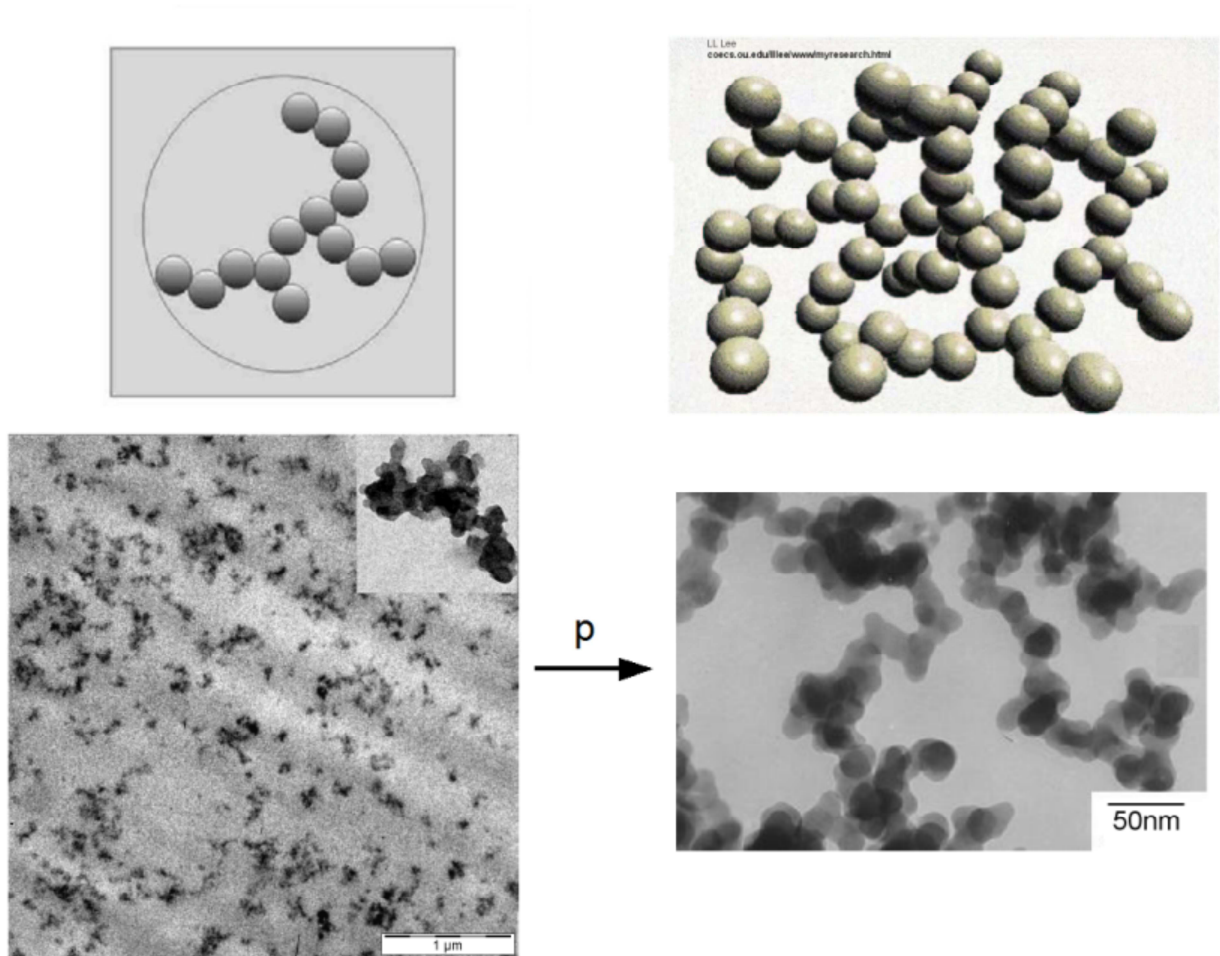
Abb. 2.9. Furnace-Prozess für Nanoruss



*Abb. 2.10. Flamme des Furnace-Prozesses und nach verschiedenen Flugzeiten abgegriffene Rußpartikel*

### 2.2.2 Rußcomposite

Die in der Flamme zusammengewachsenen Cluster der Rußpartikel sind stabil. Wenn man die Ruße in Polymeren dispergiert, findet man die Primärcluster bei geringen Anteilen  $c_{CB}$  (CB: carbon black) in Originalgröße wieder. Bei höheren Rußgehalten nimmt die Aggregation dann zu, bis sich das Netzwerk an der Perkolationsschwelle  $c_{CB} = p_{CB}$  schließt (Abb. 2.11)<sup>13,51-59</sup>. Der Prozess der Aggregation liefert annähernd RP-Netzwerke nach Abb. 2.1. Er beginnt aber nicht mit den Einzelpartikeln des Rußes, sondern mit dessen schon im Furnace-Prozess gebildeten Primärclustern. Deshalb liegt die Perkolationsschwelle des Rußes in seinen Polymercompositen stets niedriger als  $p_{RP}$  (Gl. 2.1).



*Abb. 2.11. Fraktale Rußpartikel in einer Polymermatrix und Aggregation zum Rußnetzwerk über der Perkolationsschwelle  $p$*

Die Aggregation folgt dabei annähernd dem kinetischen DLCA-Modell (diffusion limited cluster aggregation)<sup>28,60</sup>, das vorsieht, dass sich zwei diffundierende Cluster stets an der Stelle, an der sie zuerst aufeinander treffen, zu einem größeren Cluster verbinden. Dieser Mechanismus fördert die Netzbildung. Da sich die Primärcluster des Rußes vorwiegend in ihren Außenbereichen treffen, bauen sie sehr lockere Strukturen auf (ähnlich den Polymerkettenknäulen), denen eine fraktale Dimension von  $d_f \cong 1.8$  zugeschrieben werden kann. Ein simuliertes Modellnetzwerk an der Perkolationsschwelle wird in Abb. 2.12 gezeigt. Zwei Effekte können die Zufallsaggregation der Rußpartikel stören: Erstens sind sie stets negativ geladen<sup>62</sup>, weshalb ihre Aggregation in ionischen Matrices anomal verläuft. Durch die Zugabe von Salzen kann man die ionische Stärke auch in neutralen Matrices verändern und so die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und dem umgebenden Polymer variieren. Es ist literaturbekannt, dass  $\text{CuCl}_2$  ein solcher Vertreter ist, der Agglomerationsvorgänge homogen verteilter Rußpartikel induzieren kann<sup>62-63</sup>.

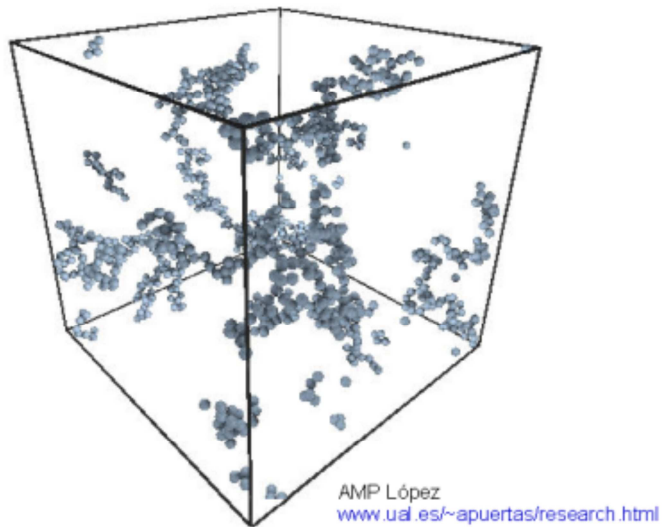


Abb. 2.12. DLCA-Clusternetzwerk<sup>61</sup>

Zweitens umhüllen sich die Partikel in Matrices, mit denen sie besonders kompatibel sind, mit einer Solvathülle. Dieser zweite Effekt war für diese Arbeit relevant. Ein leitendes Netzwerk, in Abb. 2.13a dargestellt, kann sich in eine diskontinuierliche, nichtleitende Struktur verwandeln, wenn die Partikel von einer Solvathülle aus festgebundenem Polymer umhüllt sind, die sie voneinander fernhält. Polymermatrices, die mit dem Ruß besonders kompatibel sind, sind somit dessen Perkolation nicht förderlich.

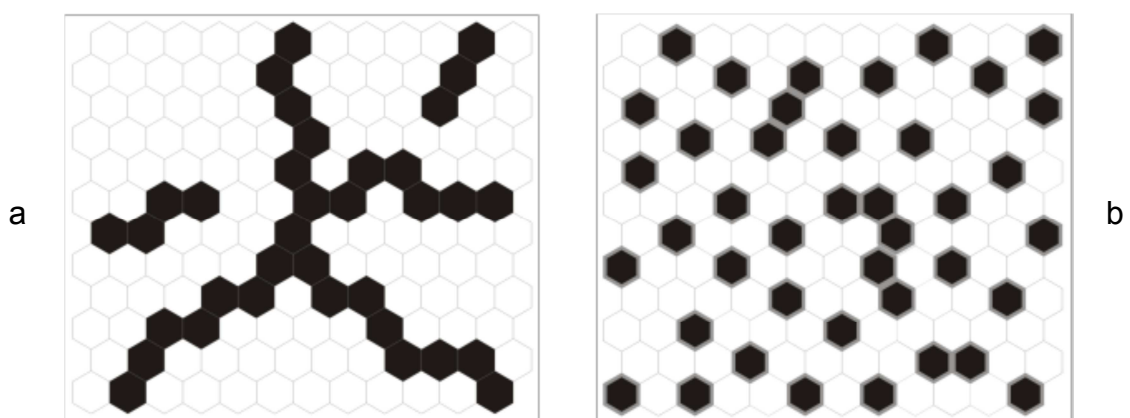


Abb. 2.13. Rußverteilung in unterschiedlichen Matrices:  
 (a) Perkolierendes Netzwerk in einer Matrix mit geringer Rußaffinität  
 (b) Isolierte Cluster mit immobilisierter Polymer-Solvathülle (grau)  
 in einer Matrix mit hoher Rußaffinität

Die Aggregation des Rußes in Polymeren ist leicht nachweisbar, weil sie sich in der elektrischen Leitfähigkeit niederschlägt, wie Abb. 2.14 für Composite des Polycarbonats (PC) zeigt. Solange der Ruß kein Netzwerk bildet, leiten die Composite genauso wenig wie das Matrixpolymer selbst. Wird aber die Perkolatationsschwelle erreicht, steigt die Leitfähigkeit dramatisch um viele Größenordnungen an. Die Kurve in Abb. 2.14 ist typisch für das Verhalten aller polymeren Rußcomposite.

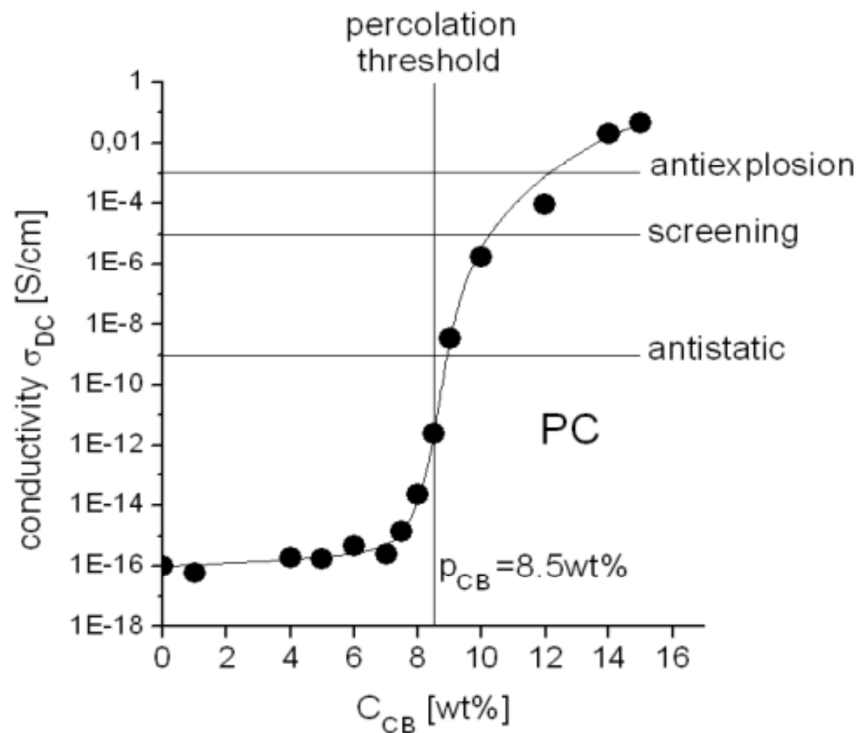


Abb. 2.14. Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  des PC als Funktion des Rußgehalts  $c_{CB}$ ,  $p_{CB}$ : Perkolatationsschwelle, Mindestgrenzen von  $\sigma_{DC}$  für verschiedene Anwendungen

Die Perkolatationsschwelle des Rußes liegt bei  $p_{CB} = 8.5$  Gew%, was ungefähr 4 Vol% Rußgehalt entspricht. Oberhalb der Perkolatationsschwelle ( $c_{CB} > p_{CB}$ ) nimmt die Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  nach dem Skalengesetz<sup>55</sup>

$$\sigma_{DC} \propto (c_{CB} - p_{CB})^{\mu} \quad \mu \cong 6 \quad (2.5)$$

mit dem Rußgehalt  $c_{CB}$  stetig zu, weil das Partikelnetzwerk immer enger wird. Bei hohen Rußgehalten nähern sich die Composite schließlich dem Rußpulver an, dessen intrinsische Leitfähigkeit ungefähr mit 10 S/cm beziffert werden kann (zum Vergleich:  $10^3$  S/cm für Graphit und  $10^4$ - $10^6$  S/cm für die üblichen Metalle).

Die thermisch induzierte Agglomeration des Rußes in Polymerschmelzen wird wie im DLCA-Modell angenommen durch Diffusion<sup>64-69</sup> herbeigeführt. Durch die Konvektion im Scherfeld des Mischaggregats kann die Agglomeration zusätzlich massiv beeinflusst werden<sup>62</sup>. Die Perkolation hängt deshalb auch vom Mischverfahren der Schmelzen ab<sup>69-73</sup>.

Für den Hersteller von rußgefüllten Kunststoffen sind die in Abb. 2.14 eingezeichneten Mindestleitfähigkeiten interessant. Die Anforderungen unterscheiden sich in den verschiedenen Einsatzgebieten sehr. Für antistatische Kunststoffe, von denen nur die Ableitung von Oberflächenladungen gefordert wird, wird eine Leitfähigkeit von  $10^{-14}$ - $10^{-9}$  S/cm benötigt<sup>62,74-75</sup>. Für abschirmende Gehäuse muss sie höher eingestellt werden<sup>60,76</sup>, auf  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  S/cm, und für die Ummantelung von Hochspannungskabeln sogar auf  $10^{-3}$  S/cm. Besonders hohe Werten von  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S/cm werden für Rohre, Schläuche und Behälter gefordert, mit denen Öl und Benzin sowie Schüttgüter wie Pulverchemikalien oder Getreide gefördert und befördert werden, weil ausreichender Explosionsschutz gewährleistet sein muss. Der Markt für solche explosionsgeschützten Kunststoffrohre und -schläuche (meistens aus Polyurethanen) sowie Kunststoffbehälter (aus Polyolefinen für Pulver und Polyamiden für Kraftstoffe) ist sehr expansiv, weil diese Produkte zunehmend in preisbewusste Schwellenländer gehen, die entsprechende Gegenstände aus Edelstahl nicht mehr abnehmen.

## 3 Ternäre Blends und Rußperkolation

In Kap. 2.1 wurde die Perkolation einer Polymerphase und in Kap. 2.2 die von Ruß diskutiert, beide in einer Polymermatrix. In binären, rußgefüllten Blends sind diese beiden Phänomene kombiniert. Sowohl die rußführende Polymerkomponente muss perkolieren und in ihr auch der Ruß. In ternären Blends, in denen der Ruß auch nur auf eine einzige Phase konzentriert ist, stellt sich die Problematik in noch komplizierterer Form. Diese Blends spielen in dieser Arbeit die wichtigste Rolle. Sie werden im Folgenden prinzipiell besprochen.

### 3.1 Ternäre Phasenstrukturen

Die Zusammensetzungen in ternären Blendsystemen werden in Dreiecksdiagrammen des Typs in Abb. 3.1 angegeben. In diesem Diagramm werden Morphologien des Systems PMMA-SMMA-PS gezeigt, in dem das Copolymer SMMA ( $S_{41}MMA_{59}$ , Abb. 2.2) eine Zwischenphase zwischen PMMA und PS bildet<sup>77</sup>.

Diese Morphologien wurden durch Filmgießen in dem nichtselektiven Lösemittel THF erzeugt. Die Blends sind nicht mit Ruß gefüllt. Dieser hätte sich einseitig in die PS-Phase begeben. Deshalb ist essentiell, wann diese Phase perkolierend ist.

In Abb. 3.1 sind schulbuchmäßig die verschiedenen Strukturtypen zu erkennen. Die wichtigsten Strukturtypen werden in Abb. 3.2 wiederholt. In Abb. 3.2a ist die PS-Phase kontinuierlich, zusammen mit ihrer Hülle aus SMMA. Damit ist auch das gesamte Binärblend PS-SMMA kontinuierlich. In Abb. 3.2c trifft das aber nicht zu. In Abb. 3.2b ist das Teilblend PS-SMMA kontinuierlich, die PS-Phase darin aber nicht, erkennbar an den perfekten Kugeln. In Abb. 3.2c ist das ganze Teilblend PS-SMMA diskontinuierlich. Diese beiden Strukturtypen sind für leitfähige Rußcomposites nicht geeignet. Angestrebt werden vielmehr Morphologien wie in Abb. 3.2a, allerdings mit viel weniger der rußführenden Phase.



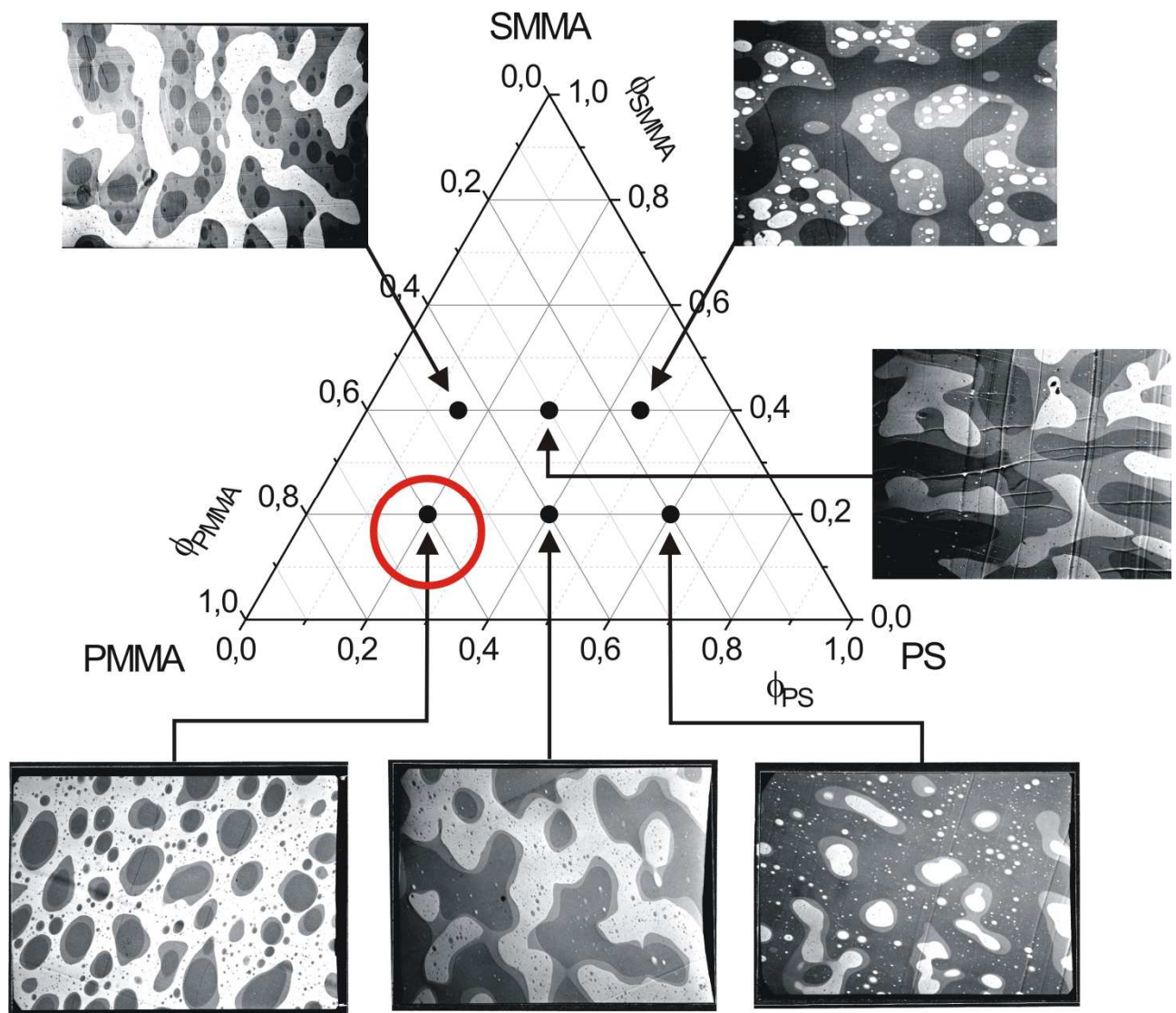


Abb. 3.1. Ternäre Blends aus PC (schwarz), SMMA (grau) und PMMA (weiß),  
rot: angestrebter Bereich



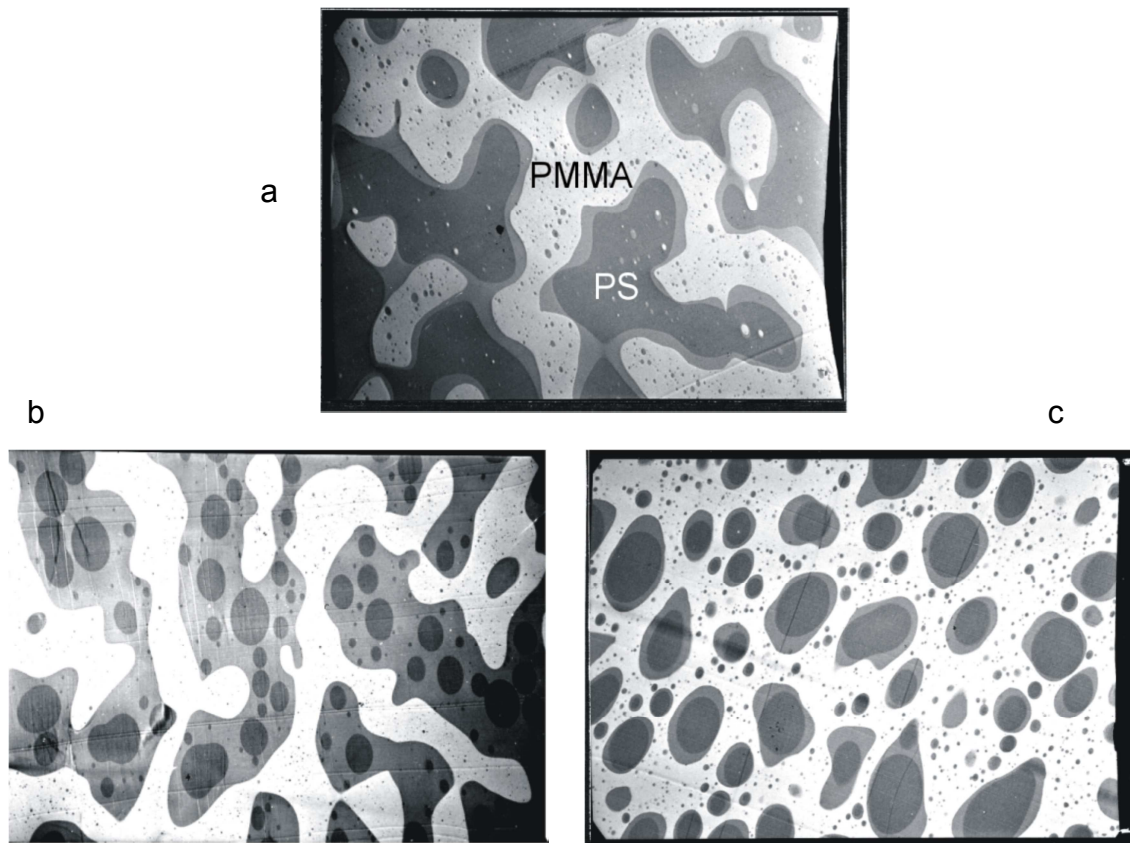
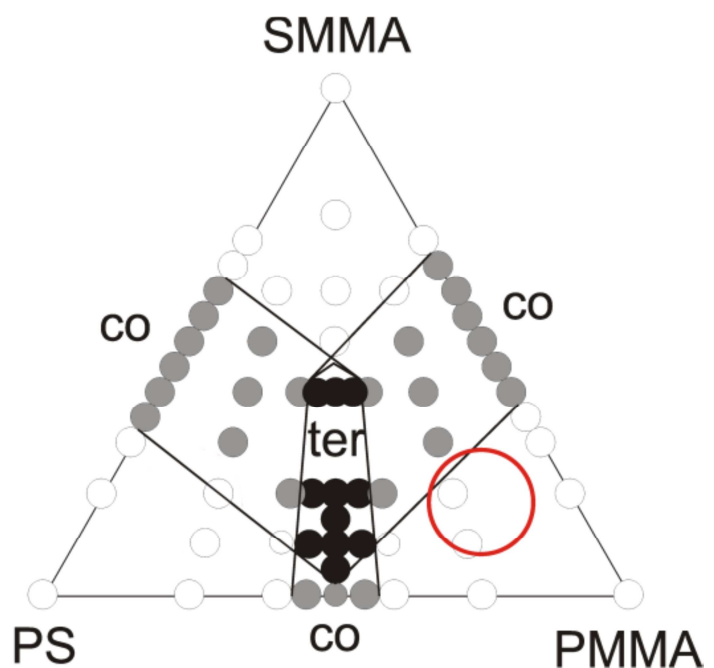


Abb. 3.2. Strukturen aus Abb. 3.1 mit der PS-Phase  
(a) kontinuierlich, (b,c) diskontinuierlich

In Abb. 3.3 sind die Bereiche eingezeichnet, in denen alle drei Phasen (ter) oder nur zwei davon (co) perkolieren. Der rote Kreis, in dem sich die Idealstruktur gemäß Abb. 1.2 einstellen kann, liegt leider nicht in diesem terkontinuierlichen Sektor. Dafür ist dieser zu schmal, weil PMMA und PS zu inkompatibel sind.

Abb. 3.3.  
Phasendiagramm des  
Systems PMMA-SMMA-PS  
mit ter- (ter) und kokonti-  
nuierlichen (co) Sektoren,  
roter Kreis aus Abb. 3.1



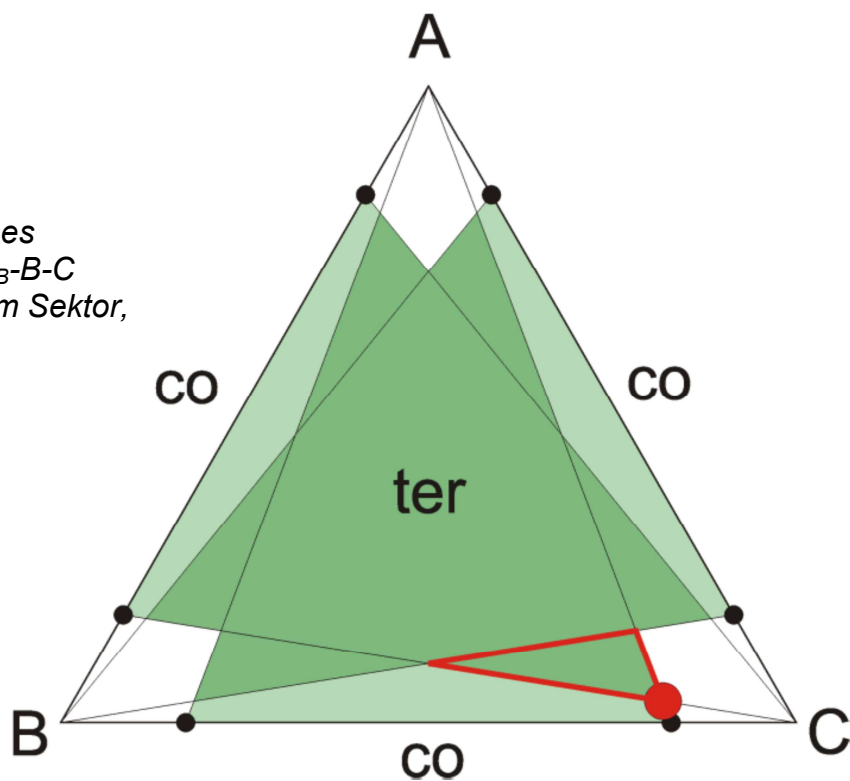
## 3.2 Perkolation nach dem RP-Modell

Die Frage stellt sich, ob der terkontinuierliche Sektor vergrößert werden kann. Nach dem RP-Modell fällt er in ternären Blends  $A_{CB}$ -B-C, die sich nach dem RP-Modell verhalten, viel größer aus. Nach Gl. 2.1 werden sowohl das Teilblend  $A_{CB}$ -B in der Matrix C als auch die Phase  $A_{CB}$  in diesem Teilblend bei  $p_{RP}$  nach Gl. 2.1 perkolutiv. Die rußführende Phase  $A_{CB}$  wird somit theoretisch schon perkolutiv bei einem Gehalt im Gesamtblend von nur

$$p_{ter} = p_{RP}^2 \cong 3vol\% \quad (3.1)$$

In Abb. 3.4 sind die Bereiche für ter- und kokontinuierliche Strukturen solcher Blends gekennzeichnet. Der terkontinuierliche Sektor ist sehr groß. Er reicht zu dem roten Punkt, der Gl. 3.1 entspricht. Im roten Bereich ist wunschgemäß primär das Phasenpaar B-C und sekundär das Paar  $A_{CB}$ -B kontinuierlich.

Abb. 3.4.  
Phasendiagramm eines ternären Systems  $A_{CB}$ -B-C mit terkontinuierlichem Sektor, der wie in Abb. 3.3 dem Überlapp der kokontinuierlichen Sektoren entspricht, rot: Wunschbereich



Nimmt man an, dass der Ruß in der Phase  $A_{CB}$  an dem roten Punkt bei einem Anteil von  $p_{CB} \cong 8,5 \text{ Vol\%}$  ein perkolatives Partikelnetzwerk aufbaut (Abb. 2.14), beginnt in Blends  $A_{CB}$ -B-C Leitfähigkeit schon bei dem extrem geringen Rußgehalt von

$$p = p_{CB} p_{ter} \cong 0.25 \text{ vol\%} \quad (3.2)$$

also bei sehr viel weniger Ruß als in einem binären Blend oder einem Einzelpolymeren.

In dieser Arbeit wurden die Chancen für die Realisierung dieser günstigen Voraussage ausgelotet. Modellgemäß sind für Gl. 3.1 und Gl. 3.2 allerdings schwache Grenzflächenspannungen nötig, also Blends aus fast kompatiblen Komponenten. In Kap. 6 wird ein entsprechendes Blendsystem beschrieben.

### 3.3 Inkompatible Blends

Zum Vergleich mit der RP-Voraussage in Abb. 3.4 werden in Abb. 3.5 Voraussagen für die häufig auftretenden Blends aus drei inkompatiblen Komponenten gezeigt. Die Diagramme wurden mit den Perkolationsschwellen in Abb. 2.4 und Abb. 2.5 konstruiert, die das Blend PMMA-PS beschreiben.

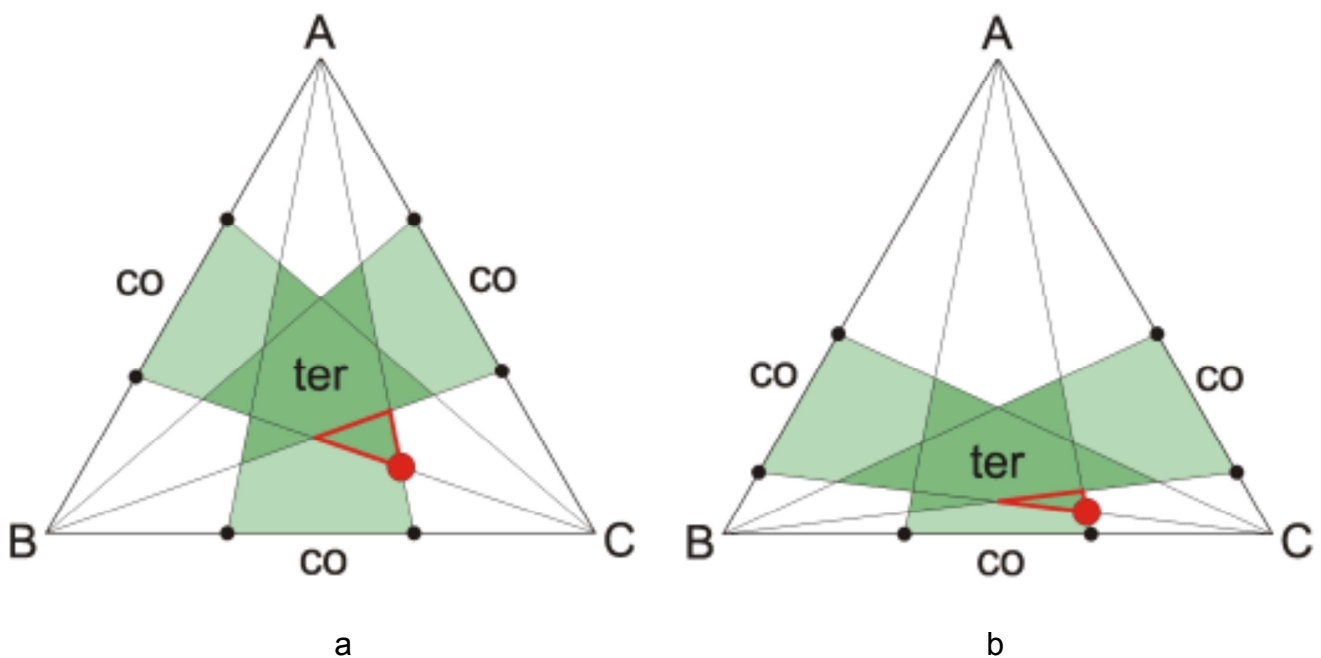


Abb. 3.5. Ternäres System A-B-C aus drei inkompatiblen Komponenten, Phasendiagramm mit ter- und kokontinuierliche Sektoren:  
(a) thermodynamisch (Abb. 2.4), (b) rheologisch (Abb. 2.5) kontrolliert

Das Verhalten der Blends unter thermodynamischer Kontrolle (wie in Abb. 2.4) wird von Abb. 3.5a vorausgesagt. Der terkontinuierliche Sektor ist gegenüber Abb. 4.1 geschrumpft, weshalb der rote Bereich Blends mit viel mehr Phase  $A_{CB}$  bezeichnet. Deren Anteil reduziert sich aber unter rheologischer Kontrolle (wie in Abb. 2.5), wenn die Phase  $A_{CB}$  dünnflüssiger ist als die beiden anderen: Der terkontinuierliche Sektor wandert zu geringeren Anteilen der Phase  $A_{CB}$ , so dass der rote Bereich wiederum Blends mit sehr wenig Phase  $A_{CB}$  bezeichnet.

Mit diesen komplexen Perkulationsphänomenen war diese Arbeit befasst. Vor allem wurde versucht, die Situationen in Abb. 3.4 und Abb. 3.5b zu realisieren.

## 4 Komponenten, Blends und Verfahren

Im Folgenden werden die Ruße, die Polymere und die Präparationsverfahren sowie die Charakterisierungs- und Messmethoden beschrieben.

### 4.1 Leitruß Printex

Als Leitruß wurde Printex XE2-B (Evonik) verwendet. Niederschläge des Rußes aus Dispersionen werden in Abb. 4.1 gezeigt. In Tab. 4.1 sind Herstellerangaben zusammengestellt.

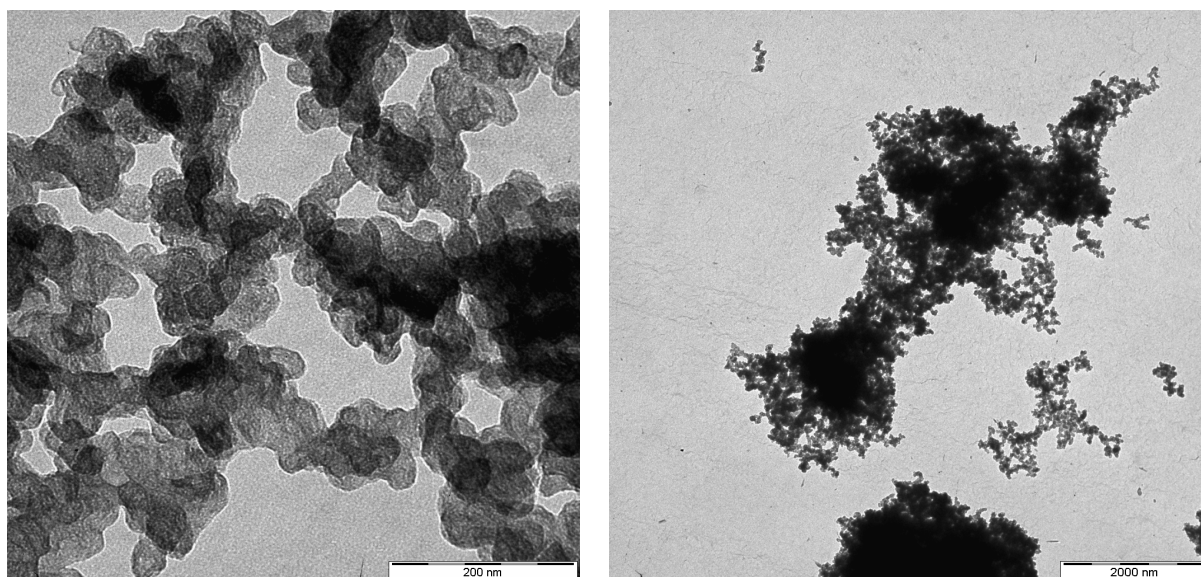


Abb. 4.1. TEM-Aufnahmen von Niederschlägen des Rußes aus ultraschallbehandelter ethanolischer Dispersion

Tab. 4.1. Herstellerangaben zum Ruß Printex XE2-B<sup>78</sup>

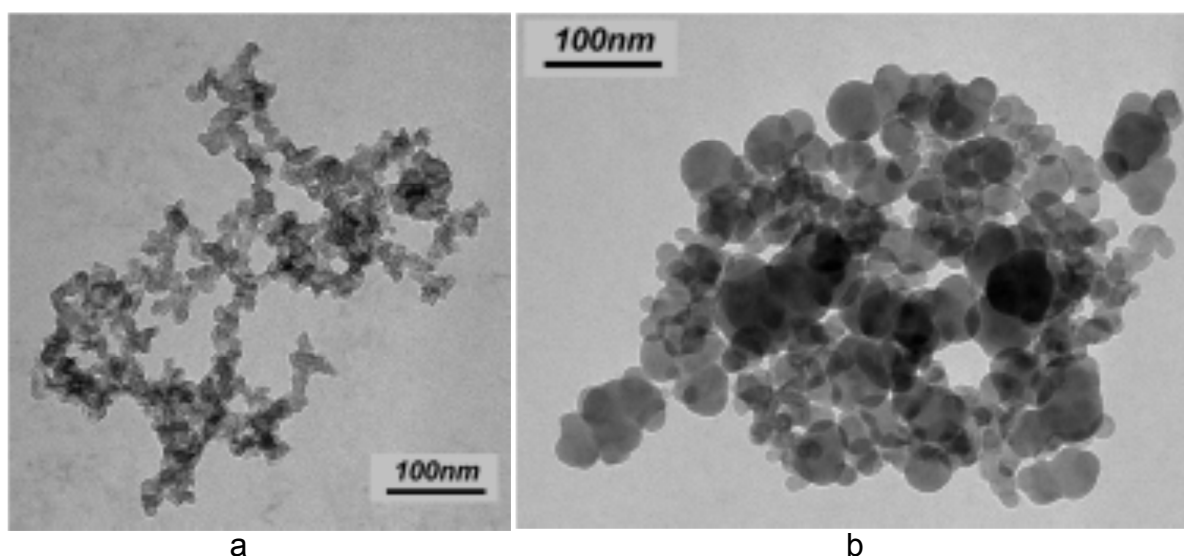
	Norm	Einheit	Wert
Partikelgröße		nm	20-30
BET-Oberfläche	ASTM D6556	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1000
CTAB-Oberfläche	ASTM D 3765	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	600
Jodadsorption	ASTM D 1510	mgg <sup>-1</sup>	1125
Schüttdichte	ASTM D 1513	gdm <sup>-3</sup>	130

Zwei Typen wurden für diese Arbeit von Evonik zur Verfügung gestellt, die in Tab. 4.2 charakterisiert werden:

*Tab. 4.2. Herstellerangaben zu eingesetzten Printextypen* <sup>79</sup>

Typ	Primärkorn [nm]	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Printex XE2-B	30	1000	0.13
Printex alpha	20	105	0.17

Printex XE2-B bildet filigrane Fraktalcluster (Abb. 4.2a), Printex alpha dagegen kompakte Aggregate (Abb. 4.2b). Die Partikel des Printex XE2-B tragen keine Oxyfunktionen, die des Printex alpha tragen solche, und zwar vornehmlich in Form von Anhydriden, und daneben noch Schwefelgruppen<sup>80</sup>. Nach Vorversuchen, bei denen sich mit Printex alpha in PC eine deutlich höhere Perkolationschwelle abzeichnete, wurde nur noch Printex XE2-B eingesetzt. In der Praxis findet Printex alpha Einsatz als Leitruß nur in leitfähigen Kabelummantellungen. Er wird eher als UV-Stabilisator oder Schwarzpigment eingesetzt.



*Abb. 4.2. Clusterpartikel der Nanoruße: (a) XE2-B, (b) alpha*

Nach Ref. 81 zeigt der Leitruss Printex XE-2B bei gleicher Packungsdichte von allen Russarten mit der größten BET-Oberfläche und die beste Leitfähigkeit (Tab. 4.3). Die in Tab. 4.3 angegebenen Gleichstromleitfähigkeiten können dabei mit denen in Compositen korreliert werden<sup>82</sup>. Die typspezifischen Unterschiede in der Leitfähigkeit bleiben dabei im Wesentlichen erhalten. Als Gründe für die Überlegenheit des XE-2B werden die hohe spezifische Oberfläche und die Partikelstruktur angegeben. Hinzu kommt, dass die Leitfähigkeit maßgeblich durch den graphitähnlichen Charakter der obersten Schichten der Russoberfläche beeinflusst wird. Für den Leitruss Printex XE-2B ist diese Eigenschaft zusätzlich durch die Abwesenheit von sauerstoff- und schwefelhaltigen Oberflächengruppen besonders stark ausgeprägt.

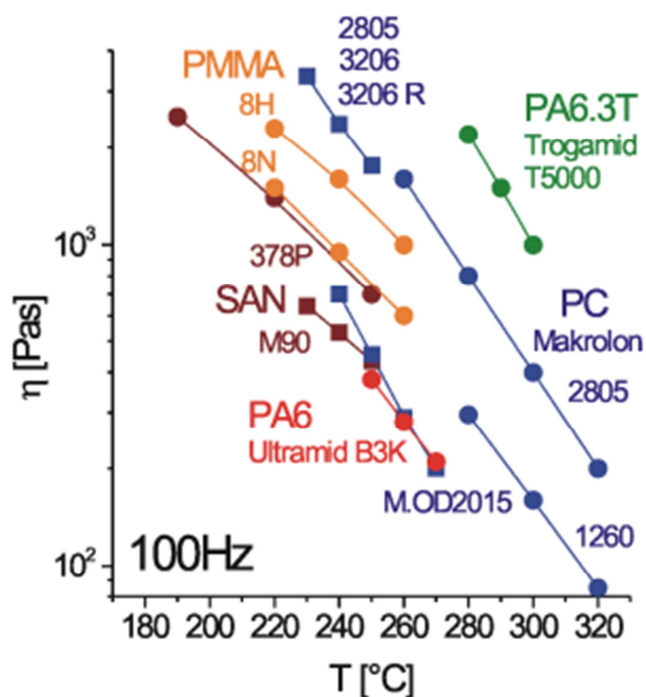
*Tab. 4.3. Vergleich verschiedener Leitrussarten<sup>81</sup>*

Russart	Hersteller	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	$\sigma$ [S/cm]
Printex L	Evonik	150	3,3
Printex L6	Evonik	250	3,3
Printex XE-2B	Evonik	1000	12,3
Vulcan XC-72	Cabot Corporation	245	4,5
Black Pearls 2000	Cabot Corporation	1635	2,2
Conductex SC	Columbian Chemicals	190	2,5
Conductex 975	Columbian Chemicals	250	4,7

## 4.2 Polymere

In Tab. 4.4 werden die in dieser Arbeit auftretenden Polymere charakterisiert. In Abb. 4.3 werden die beim Blenden im Extruder wichtigen Schmelzeviskositäten gezeigt. Besonders wichtig sind die Komponenten des ternären Blendsystems PC-PMMA-SAN, meistens aus PC Makrolon<sup>®</sup> 2805, SAN 378P und PMMA 8H. Von diesen weisen PMMA und SAN ähnliche Glas-temperaturen und niedrigere Schmelzeviskositäten auf als das viel zähflüssigere PC mit einer besonders hohen Glas-temperatur.

Abb. 4.3.  
Schmelzeviskositäten ver-  
schiedener Polymere bei einer  
Scherfrequenz von 100 Hz  
(●: Ref. 83;  
■: diese Arbeit).



Tab. 4.4. Charakterisierung der Kunststoffe<sup>83</sup>

Material	Typ	Hersteller	M <sub>w</sub> [kDa]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]
PMMA	8H	Evonik	104	115	-
SAN	358N	Styrolution	180	106	-
SAN	378P	Styrolution		107	-
ABS		Dow	60-200	101	-
PS	158K	Styrolution	330	103	-
PET	Polyclear T86	Invista	72	75	250
PC	Makrolon 3206	Bayer		150	-
PC	Makrolon 2805	Bayer	28	150	-
PC	Makrolon 1260	Bayer	15	145	-
PC	Makrolon OD 2015	Bayer		145	-
PC	Makrolon GF 8001	Bayer		145	-
PA12	Vestamid LX 9030	Evonik	19		220
PA6	Ultrad B3K	BASF	35	60	220
PA6	Grilon BG30 S	EMS		60	222
PA6.3T	Trogamid T5000	Evonik	20	153	-
PA	Trogamid CX 7323	Evonik		140	250



Außer Makrolon® 2805 wurden in den Blends auch kurzkettige PC-Typen wie das schlagzäh modifizierte PC1260 und das sehr niederviskose PC OD2015 eingesetzt. Bei dem PC 3206 R aus Abb. 4.3 handelt es sich um Makrolon® 3206, das mit 10 Gew% Leitruf Printex XE-2B versetzt wurde.

### 4.3 Rußverteilung in Blends

Der Ruß soll in den Blends stets einseitig nur eine Phase bevorzugen<sup>16,43,84-88</sup>. Um dies zu prüfen, wurden binäre, zweiphasige Blends aus einer repräsentativen Reihe von wichtigen Thermoplasten (Abb. 4.4a) mit Ruß gefüllt, um dessen Verbleib im Blend festzustellen. Der Ruß konzentrierte sich in fast allen Blends in einer der beiden Phasen. Er wurde von den Phasen in der Reihenfolge der Abb. 4.4b aufgenommen.

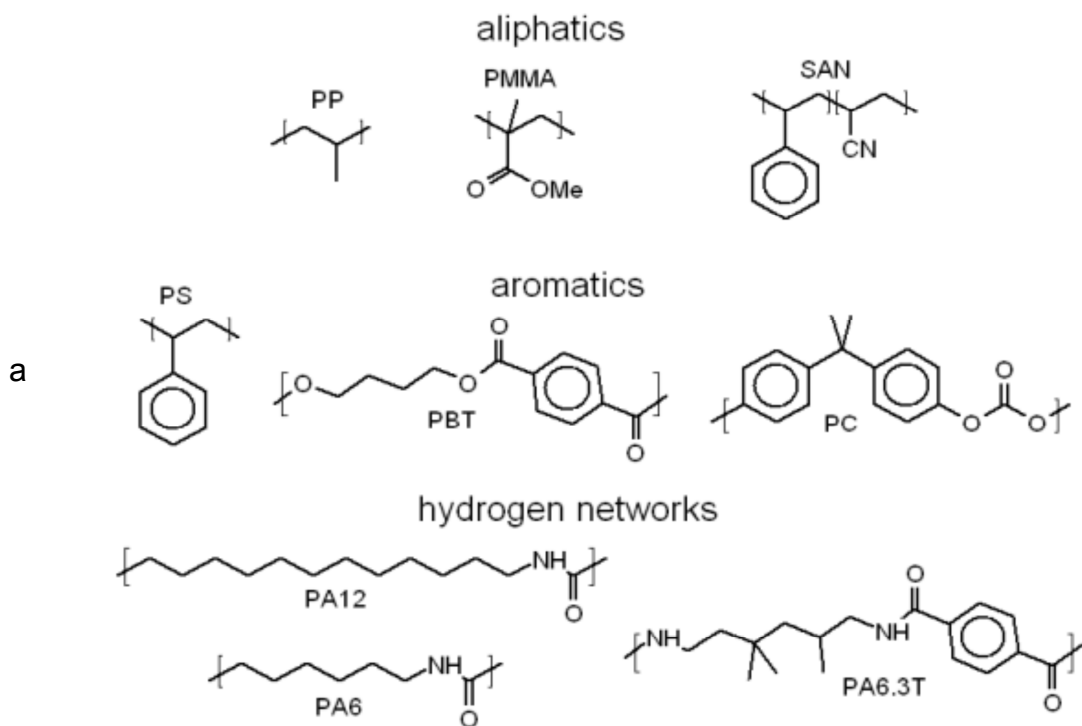


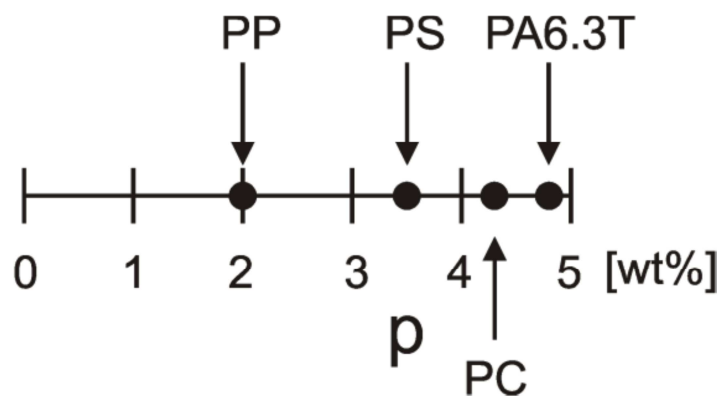
Abb. 4.4. Polymere, die als Blendkomponenten fungierten:  
(a) Formeln, (b) Reihenfolge zunehmender Affinität zum Ruß

Dieser Abfolge liegt eine Systematik zugrunde. Als hochpolarisierbarer Halbleiter bevorzugt der Ruß die polaren Polyamide, mit denen er über Wasserstoffbrücken wechselwirken kann, und unter diesen vor allem das PA6.3T, mit dem sein Ringsystem zusätzlich  $\pi$ -Komplexe bilden kann. In allen Blends mit PA6.3T befand sich der Ruß exklusiv in diesem. Der Ruß vermied dagegen aliphatische Phasen. Zwischen diesen Extremen lagen die aromatischen Polymeren.

Mit der Reihe in Abb. 4.4b kann man also gezielt binäre und ternäre Blends mit dem Ruß in einer bestimmten Phase konzipieren. Für die angestrebte Morphologie gemäß Abb. 1.2 wäre zudem günstig, dass der Ruß in der rußführenden Phase möglichst gut perkoliert. Das ist aber prinzipiell nicht der Fall: Eben weil der Ruß diese Phase vorzieht, solvatisieren sich seine Partikel in ihr nach Abb. 2.13 besonders gut. Dies hat zur Folge, dass sich der Ruß lieber diskontinuierlich in Einzelpartikeln dispergiert als sich in Form von perkolativen Netzwerken zu aggregieren.

Um dies zu beweisen, wurden die Perkolationsschwellen  $p$  verschiedener Polymere gemessen. Wie Abb. 4.5 dokumentiert, nimmt  $p$  entsprechend der Reihe in Abb. 4.4b zu. Man muss also festhalten, dass der Ruß in der Phase, die er in Blends speziell bevorzugt, nicht besonders leicht perkoliert.

Abb. 4.5.  
Perkolationsschwellen  
des Rußes in  
verschiedenen Polymeren



## 4.4 Mischverfahren

Der Ruß wurde in einzelne Polymere und in Blends eingearbeitet. Bei den Blends wurden zwei Verfahren durchgeführt:

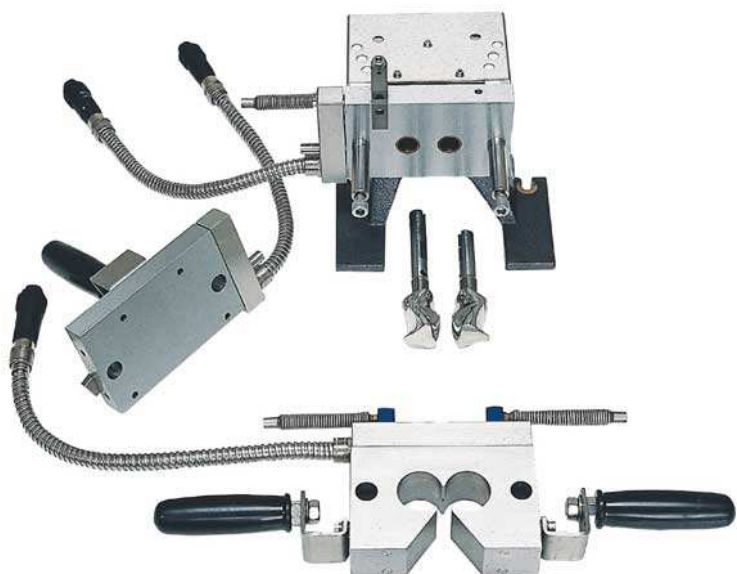
- Masterbatch-Verfahren: Der Ruß wurde in einem Extraschritt vor der Blendextrusion in die rußführende Blendphase eingearbeitet,
- Eintopf-Verfahren: Das Blend wurde erst im Extruder erzeugt, dann wurde der Ruß zugefügt.

Das erste Verfahren hatte den Vorteil, dass ein rußgefüllter Masterbatch in größerer Menge für mehrere Blendversuche vorbereitet werden konnte.

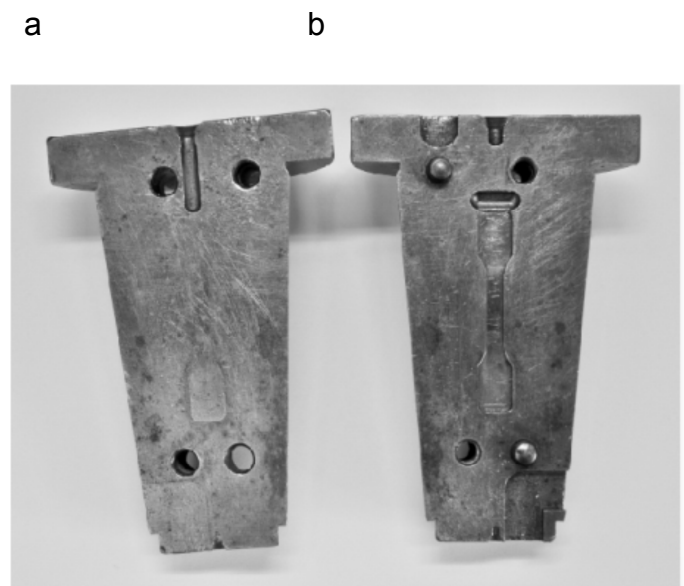
Eingesetzt wurden ein Knetter (Brabender), ein Mikroextruder (DSM Research), und ein Miniextruder (Haake), in denen verwirbelnde Scherfelder ebenmäßige, isotrope Morphologien erzeugen.

Der Vorteil des Kneters (Abb. 4.6) bestand vor allem darin, dass seine Mischkammer mit 30 mL relativ groß war, so dass ausreichend Material mit einheitlichem Dispergiergrad für die größeren Versuchsreihen zur Verfügung stand. Der Ruß konnte in kleinen Portionen direkt in die Schmelze dosiert werden, was neben den höheren Scherkräften ein entscheidender Vorteil gegenüber einer Dispergierung im Mini- oder Mikroextruder darstellte. Generell erwies sich die Dispergierung im Knetter stets als besser als im Mikro- und Miniextruder. Der Dispergiergrad korrelierte mit der erzielten Leitfähigkeit.

Abb. 4.6.  
Kammer des Kneters



Der Mikroextruder (Abb. 4.7) mit einer Füllmenge von nur 5 mL arbeitete mit einer gleichläufigen Doppelschnecke von nur 12 cm Länge. Die Polymeren wurden ohne Ruß vorgelegt, dann wurde der Ruß allein oder als Masterbatch eingeblendet. Das rußgefüllte Blend wurde durch eine Düse in Strangform abgelassen und granuliert oder in einer angeschlossenen Spritzgussereinheit mit einer Werkzeugform zu Prüfkörpern verarbeitet (Abb. 4.7b). Die Prozessvariablen wurden für alle Proben konstant gehalten. Sie sind für beide Geräte in Tab. 4.5 zusammengefasst.



*Abb. 4.7. Mikroextruder: (a) Gerät mit aufgeklappter Kammer, so dass die konische Doppelschnecke sichtbar ist, (b) Formwerkzeug für Prüfkörper*

Der Mikroextruder wurde nicht wirklich als Extruder gefahren, sondern eher als kleiner Knetter. Die Schmelze lief nicht nur einmal durch den Schneckenkanal, sondern durch einen Bypass mehrmals. Deshalb war die Mischzeit variabel einstellbar.

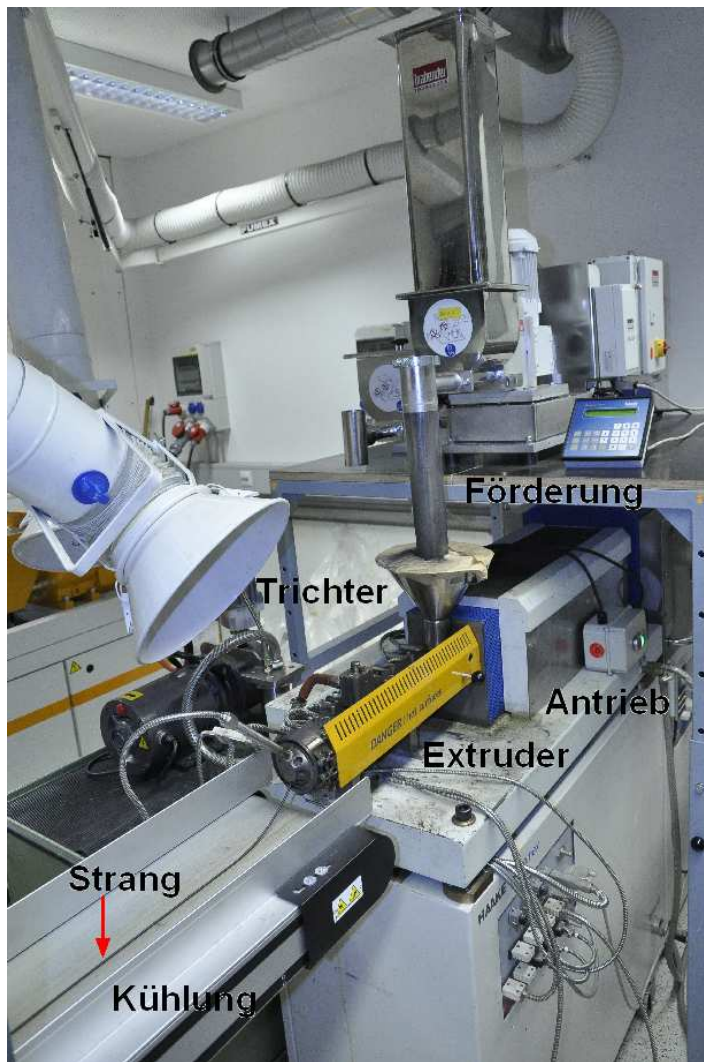
Tab. 4.5. Prozessvariablen der Blendherstellung

	Einheiten	Knetter	Mikroextruder
Temperatur	[°C]	PC: 250-255	PC, PMMA, SAN: 255 PA6: 260
Drehzahl	[rpm]	120	150
Aufschmelzphase	[min]	4-5	2-3
Gesamtknetdauer mit Rußdosierung	[min]	12	8
Gesamtknetdauer mit PC/Ruß-Masterbatch	[min]	-	4
Granulatmenge	[g]	25-30	4-5

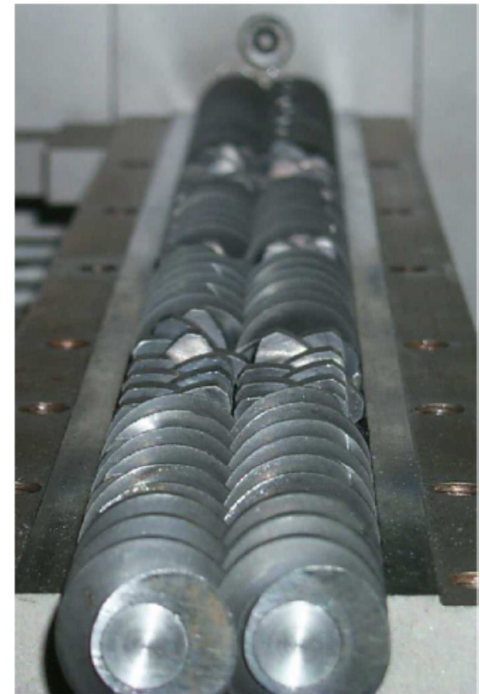
Für Versuche im Technikumsmaßstab (Kap. 8) nach dem Masterbatch-Verfahren wurde die rußführende Komponente in einem Miniextruder Rheomex PTW 16/25 (Haake, Abb. 4.8a) eingesetzt. Er verfügte über ein Verhältnis  $L/D = 25$  bei einem Schneckendurchmesser von  $D = 16$  mm und über eine modulierte Doppelschnecke (Abb. 4.8b). Gegenüber dem Mikroextruder wurden viel höhere Drücke und Scherkräfte erreicht. Dieser Extruder kann mit Mengen von 0.1-3 kg betrieben werden. Maximalwerte der Betriebsparameter sind 500 U/min für die Schnecken-drehzahl, 3 kg/h für den Durchsatz und 400 °C für die Temperatur.

Tab. 4.6. Prozessvariablen der Masterbatchherstellung im Miniextruder.

Polymer	Rußanteil	Drehzahl [U/min]	Temperaturprogramm [°C]	Durchsatz Polymer + Ruß [g/h]
PC 2805	10%	200	280, 280, 280, 285	297+33
PC 1260	10%	150	265, 265, 265, 275	432+45
Vestamid LX9030	10%	350	250, 260, 260, 260	440+49
Trogamid CX7323	10%	350	280, 280, 280, 290	442+49
Ultramid B3K	10%	450	240, 290, 290, 295	734+84



a



b

Abb. 4.8: Miniextruder: (a) Maschine, (b) Doppelschnecke

Der modulierte Bau der Schnecke ist in Abb. 4.9 gezeichnet. Das Polymergranulat wurde volumetrisch und der Ruß gravimetrisch eindosiert (DDW-MD2-DDSR20-10, Brabender), und zwar in den gleichen Trichter.

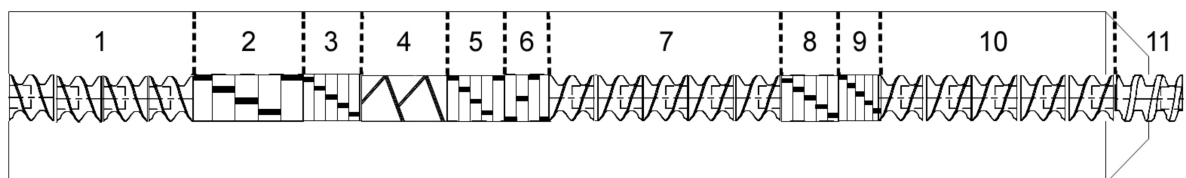


Abb. 4.9. Aufbau der Dispergierschnecke

Die Segmente 2-6 der Schnecke entsprechen der Plastifizierungszone, die wegen eines vorgeschalteten Barriereelements immer gefüllt war. Später folgen zwei Knetzonen (8 und 9), die die nötige Scherenergie in das System einbringen<sup>89</sup>. In ihnen ist der Schneckenkanal nicht ganz gefüllt. Die eigentliche Scherzone liegt zwischen den beiden co-rotierenden Schnecken. In Tab. 4.7 werden die Schneckenelemente mit Abkürzungen beschrieben.

*Tab. 4.7. Schneckenkonfiguration aus Abb. 4.9*

Abschnitt	Typ	Anzahl und Länge [mm]
1	Förderelement	4x16
2	Schulterknetblock KBS5	1x30
3	Knetblock KB5/30° (4mm)	1x20
4	Barriereschnecke	1x30
5	KB5/45°	1x20
6	K4/90° (4mm)	4x4
7	Förderelement	5x16
8	KB5/30° (4mm)	1x20
9	KB5/30° (3mm)	1x15
10	Förderelement	5x16
11	Förderschnecke FSS	1x24
		$\Sigma = 399 \text{ mm}$



## 4.5 Flachfolienanlage

In der Flachfolienanlage Chill-Roll (Collins) in Abb. 4.10, die mit einem Doppelschneckenextruder ZSK 32 MEGAlab (Leistritz) angetrieben wurde, wurden 30 cm breite, 100  $\mu\text{m}$  dicke Folien hergestellt. Die Blendkomponenten wurden zusammen gravimetrisch kontrolliert eingespeist. Der Extruder wurde bei 220-280 °C gefahren und der Folienteil mit 100 °C Walzentemperatur und 2 m/min Abzugsgeschwindigkeit.

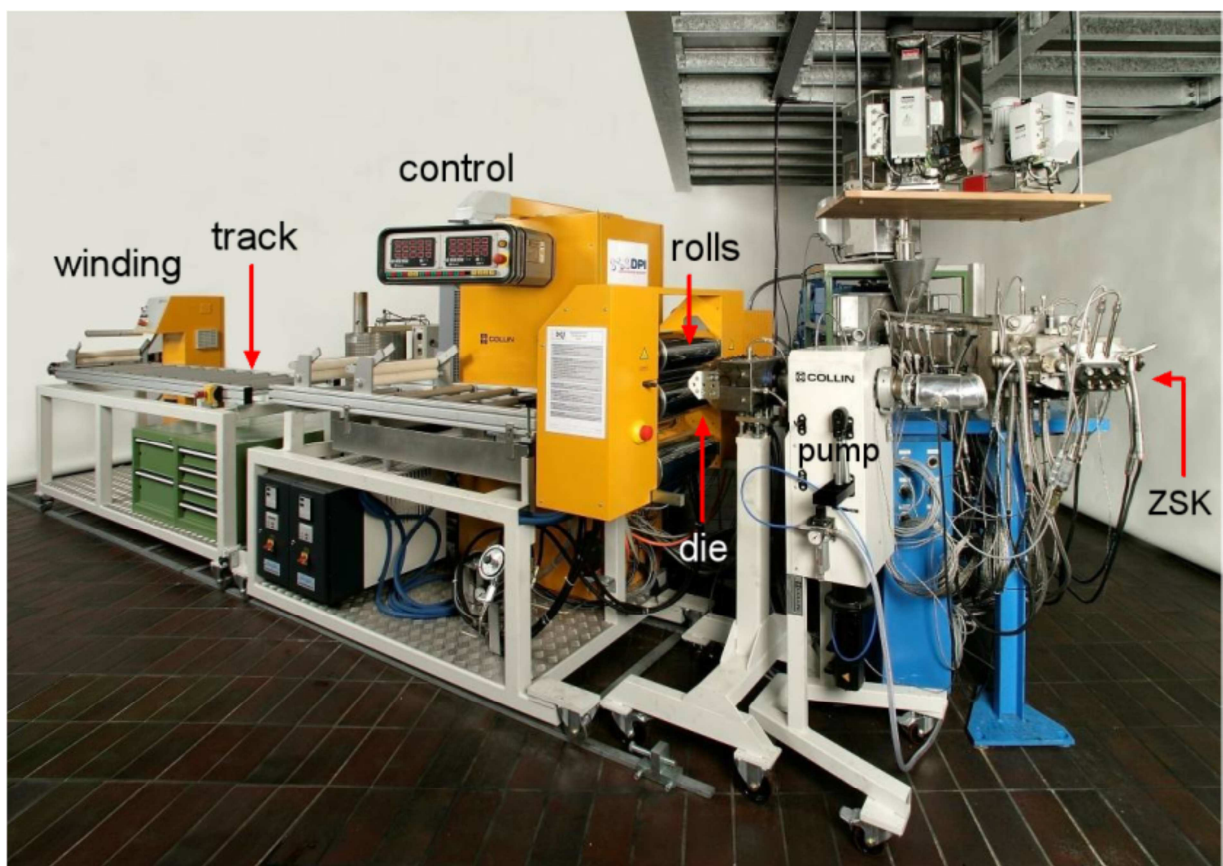


Abb. 4.10. Flachfolienanlage



## 4.6 Pressverfahren

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden runde Probeplättchen mit einem definierten Durchmesser von 3 cm und einer Dicke von 0,3 – 0,7 mm benötigt. Sie wurden aus Platten ausgestanzt, die in einer Presse (Collin) aus den granulierten Polymeren und Blends erzeugt wurden. Zwei Pressverfahren wurden angewandt:

- *Pressen mit freien Platten:* Dieses Verfahren wurde angewendet, um orientierte Proben zu erzeugen. Diese waren erwünscht, weil die Polymerschmelze auch bei der Extrusion und beim Spritzguss orientiert wird. Die Pressplatten wurden auf 210-250 °C vorgeheizt. Dann wurden die Polymergranalien mittig zwischen die Platten gestreut und bei 3 bar verpresst. Zwischen die Pressplatten wurde als Entformungshilfen Aluminiumfolien oder Kaptonfolie eingefügt. Die Probe wurde erst unter 3 bar Druck bis auf 180°C und dann unter fließendem Wasser bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei diesem Verfahren fließt die Polymerschmelze zwischen den Pressplatten lateral nach außen, wobei sie sich orientiert. Die Schmelzeviskosität musste über die Temperatur optimiert werden, damit das Fließen begrenzt blieb.
- *Pressen mit einem geschlossenen Formwerkzeug:* Im Prinzip wurde gleich verfahren mit dem Unterschied, dass ein allseitig geschlossenes Formwerkzeug (10 x 10 cm<sup>2</sup>) verwendet wurde. Dies schloss Fließen der Polymerschmelze aus, weshalb Blends mit isotropen Phasenmorphologien resultierten. Dieses Verfahren lieferte reproduzierbarere Produkte.

## 4.7 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die wesentlichen Analyse- und Prüfmethoden vorgestellt.

### 4.7.1 Schmelzeviskosität

In einem Rheometer (Ares TA Instruments) mit Platte-Platte Geometrie wurden für einige Polymerkomponenten aus Tab. 4.4 die Schmelzeviskositäten im Temperaturintervall 230-270 °C bestimmt. Das Rheometer wurde im oszillierenden Modus im Frequenzintervall von  $10^{-1}$ -160 Hz gefahren. Die Werte in Abb. 4.3 stammen aus diesen Messungen.



*Abb. 4.11. Rheometer (Ares TA Instruments) mit Platte-Platte Geometrie*

### 4.7.2 Elektronenmikroskopie

Die Blendmorphologien und die Verteilung des Rußes in den Polymerphasen wurden mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Zeiss EM10 und EM902) charakterisiert. Mit einem Kryo-Ultramikrotom wurden von den Proben 50 nm dicke Ultradünnschnitte angefertigt. Hierzu wurden Trimmkörper aus den Proben angefertigt und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  geschnitten.



*Abb. 4.12. Transmissionselektronenmikroskope 902 und EM10*

In Ausnahmefällen von Blends aus spröden Komponenten konnten die Schnitte auch bei Raumtemperatur angefertigt werden. Zerbrechliche Proben wie zum Beispiel der Ruß selbst wurden zuvor in Epoxidharz eingebettet, worauf der auspolymerisierte Harztrimmkörper geschnitten wurde. In Problemfällen, zu denen wegen ihrer Zähigkeit alle Blends mit Polyamiden zählten, wurden Schnittserien angefertigt. Zur Verstärkung des Phasenkontrasts wurden die Ultradünnschnitte zuweilen mit  $\text{RuO}_4$  kontrastiert, das Aromaten- und Polyamidphasen dunkel anfärbt.